

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

Кафедра материаловедения, технологии  
и управления качеством

**ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЕНГМЮРОВСКИХ  
МОНОСЛОЁВ ПРОИЗВОДНОГО ПОРФИРИНА И АРАХИНОВОЙ  
КИСЛОТЫ**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

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

Мещеряковой Ольги Олеговны

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

\_\_\_\_\_  
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.** Технология Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) обеспечивает контролируемое отдельное нанесение мономолекулярных слоёв (монослоёв, МС) на поверхность субфазы, а также перспективное практическое применение плёнок ЛБ.

Технология ЛБ базируется на самоорганизации молекул поверхностно-активных веществ на границе «вода-воздух» в двумерный упорядоченный ленгмюровский монослой, который в дальнейшем переносится на твёрдую подложку без изменения своей структуры. До настоящего времени данная технология, которая позволяет переносить сплошные ориентированные органические плёнки известной и контролируемой толщины (до единиц ангстрем) на твёрдые подложки является основной. Распространёнными веществами, которые применяются в технологии ЛБ для формирования и получения монослоёв являются жирные кислоты и их соли.

Ежегодно синтезируются десятки новых веществ, пригодных для технологии ЛБ. Среди них есть и производные порфирина. Одно из таких новых производных было получено в Ивановском госуниверситете, которое используется в фоточувствительных устройствах различного назначения, в том числе в устройствах фотовольтаики [1]. Так как молекула производного порфирина имеет большую полярную часть, площадь которой намного превышает суммарную площадь четырёх неполярных заместителей, то молекулы данного вещества плохо ориентируются на поверхности воды. Часто для уплотнения таких монослоев вводят простые амфифильные молекулы, которые способствуют повышению упорядоченности собственных молекул монослоя, заполняя свободное пространство между углеводородными цепями заместителей собственного монослоя.

В этой связи целью выпускной квалификационной работы является формирование и исследование ленгмюровских монослоёв на основе производного порфирина Па-16 и арахидиновой кислоты.

Для достижения цели необходимо решить следующие задачи:

- 1) проанализировать литературу на данную тему;

- 2) рассчитать навески исходных веществ для приготовления растворов и приготовить растворы производного порфирина Па-16 и арахидоновой кислоты;
- 3) сформировать и исследовать ленгмюровские монослои;
- 4) обработать и проанализировать результаты и сделать вывод из проделанной работы.

Дипломная работа занимает 56 страниц, имеет 20 рисунков и 6 таблиц.

Обзор составлен по 39 информационным источникам.

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

Первый раздел представляет собой литературный обзор о порфиринах (его состав, структура, свойства, применение и т.д.) и состоит из следующих подразделов: синтез порфиринов, конформация порфиринового макроцикла, метод и плёнки Ленгмюра-Блоджетт: формирование, исследование и перенос на твёрдую подложку, применение плёнок Ленгмюра-Блоджетт.

Во втором разделе работы представлены исследования сформированных монослоёв смесей с различным соотношением компонентов – арахидоновой кислоты и производного порфирина Па-16. Он включает в себя такие подразделы, как формирование и исследование ленгмюровских монослоёв на поверхности воды, полученные результаты и их обсуждение.

### **Основное содержание работы**

**Порфирины: состав, структура, свойства, применение (литературный обзор).** Порфирины представляют собой природные и синтетические макрогетероциклические соединения. Порфирины являются производными простейшего макроцикла – порфина. Молекула порфина содержит четыре пиррольных кольца, связанные между собой метиновыми (-CH=) или аза- (-N=) мостиками [2]. Эта связь образует сопряжённую систему, основу которой составляет шестнадцатичленный макроцикл. Молекулярная структура порфирина имеет важную особенность, такую как наличие координационного центра, который образуется одновременно кислотными (-NH-) и основными (-N=) атомами азота. С помощью рентгеноструктурного анализа [3] и спектров

ЯМР [4] доказано, что порфирин имеет ароматический характер и плоскую структуру.

**Синтез порфиринов.** В современной химии порфиринов имеется значительное количество методов синтеза для построения порфиринового макроцикла. В данном случае, синтезом называется процесс, в котором осуществляется построение (создание) сложных молекул из более простых. Синтез порфиринов из  $\alpha$ -незамещённых пирролов и альдегидов впервые начали изучать в 1935 году. Ротмунд обнаружил, что при взаимодействии пиррола с альдегидами образуются мезо-замещённые порфирины [5]. В середине 60-х годов прошлого века, исследуя влияние различных растворителей, Адлер и Лонго обнаружили, что реакция конденсации лучше катализируется кислотами, чем основаниями. Поэтому реакцию конденсации пиррола с альдегидами проводят в средах, содержащих кислоту, в присутствии воздуха (метод Адлера).

**Конформация порфиринового макроцикла.** Существует несколько способов, которые обеспечивают искажение плоского строения синтетических порфиринов. Результатом модификации порфиринового макроцикла является то, что молекула приобретает одну из форм: седловидная; рифленая; куполообразная; волнообразная; пропеллерная [6].

**Метод и плёнки Ленгмюра-Блоджетт: формирование, исследование и перенос на твёрдую подложку.** Ленгмюровские плёнки представляют собой мономолекулярные слои поверхностно-активных органических веществ на границе раздела жидкой (обычно, это вода) и газообразной (воздух) фаз. Их можно переносить на твёрдую подложку, в результате чего получается мономолекулярная или мультимолекулярная плёнка, которая называется плёнкой Ленгмюра-Блоджетт. Один из методов получения тонких органических планарных наносистем – метод Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ). Основной чертой данного метода является создание многослойных структур с контролируемой толщиной отдельных монослоёв, имеющих различный состав. При нанесении на водную субфазу раствора амфифильных молекул в несмешивающемся с

водой летучем состоянии (например, в хлороформе), он распространяется по её поверхности, занимая все свободное пространство. В результате гидрофильные группы встраиваются в локальную структуру субфазы, а гидрофобные хвосты остаются над поверхностью. Пока же межмолекулярное расстояние слишком большое, то молекулы взаимодействуют друг с другом слабо. Когда барьеры начинают двигаться, то площадь, занимаемая молекулами, уменьшается, следовательно, межмолекулярное расстояние также уменьшается. Формируемый монослой характеризуется построенной зависимостью поверхностного давления от площади поверхности субфазы, приходящейся на одну молекулу при постоянной температуре ( $T = \text{const}$ ), т.е.  $\pi$ - $A$  изотермой или изотермой сжатия [7]. Когда монослой полностью сформируется, их можно перенести на твердую подложку с целью получения моно- и мультислойной структуры.

**Применение плёнок Ленгмюра-Блоджетт.** В настоящее время плёнки Ленгмюра-Блоджетт находят всевозможное применение в различных областях науки и техники: в электронике, оптике, микромеханике, прикладной химии, биологии, медицине и многих других [8].

**Получение и исследование плёнок Ленгмюра-Блоджетт на основе производных порфирина и арахидоновой кислоты (экспериментальная часть).** Для получения полной информации о специфике формирования монослоя производного порфирина Па-16 (PP) с добавлением арахидоновой кислоты (AA) проведено исследование двухкомпонентной смеси PP:AA в следующих мольных соотношениях 100:0 (раствор 1), 90:10 (раствор 2), 75:25 (раствор 3), 50:50 (раствор 4) и 0:100 (раствор 5).

**Формирование и исследование ленгмюровских монослоёв на поверхности воды.** Рассчитаны навески исходных веществ для приготовления растворов производного порфирина Па-16 и арахидоновой кислоты. Формирование ленгмюровских монослоёв смесей PP:AA на поверхности воды осуществлялось методом Ленгмюра-Блоджетт. Изучение процесса

формирования монослоёв на поверхности водной субфазы проводилось путём записи изотерм сжатия.

**Полученные результаты и их обсуждение.** Методом Ленгмюра-Блоджетт были сформированы монослои растворов № 1-5. В результате были получены экспериментальные данные, построены изотермы сжатия (рисунок 1) и рассчитанные к ним производные для исследуемых монослоёв растворов №1-5.

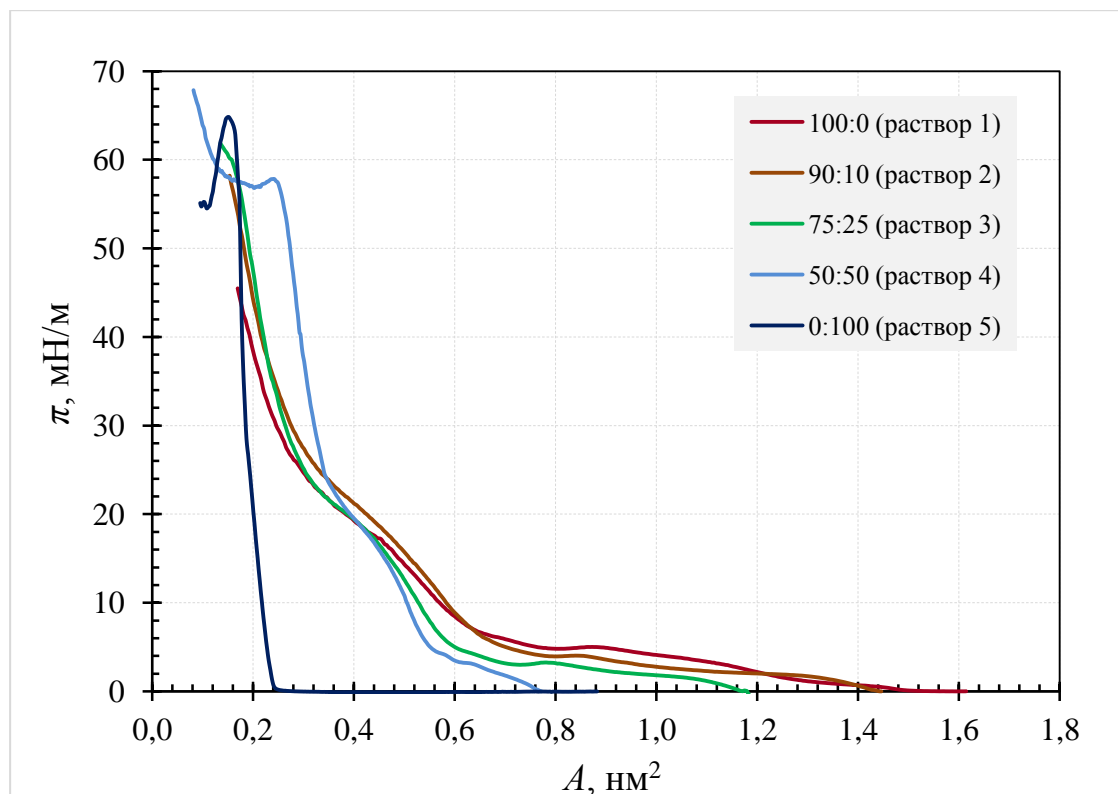


Рисунок 1 – Исходный вид изотерм сжатия для монослоёв растворов 1-5

На полученных изотермах были выявлены участки, которые соответствуют плотной упаковке молекул в монослое (рисунок 2). На примере раствора 2 показано, как обрабатывались экспериментальные данные и строились зависимости  $\pi - A$  и  $C_s^{-1} - A$  (рисунок 3).

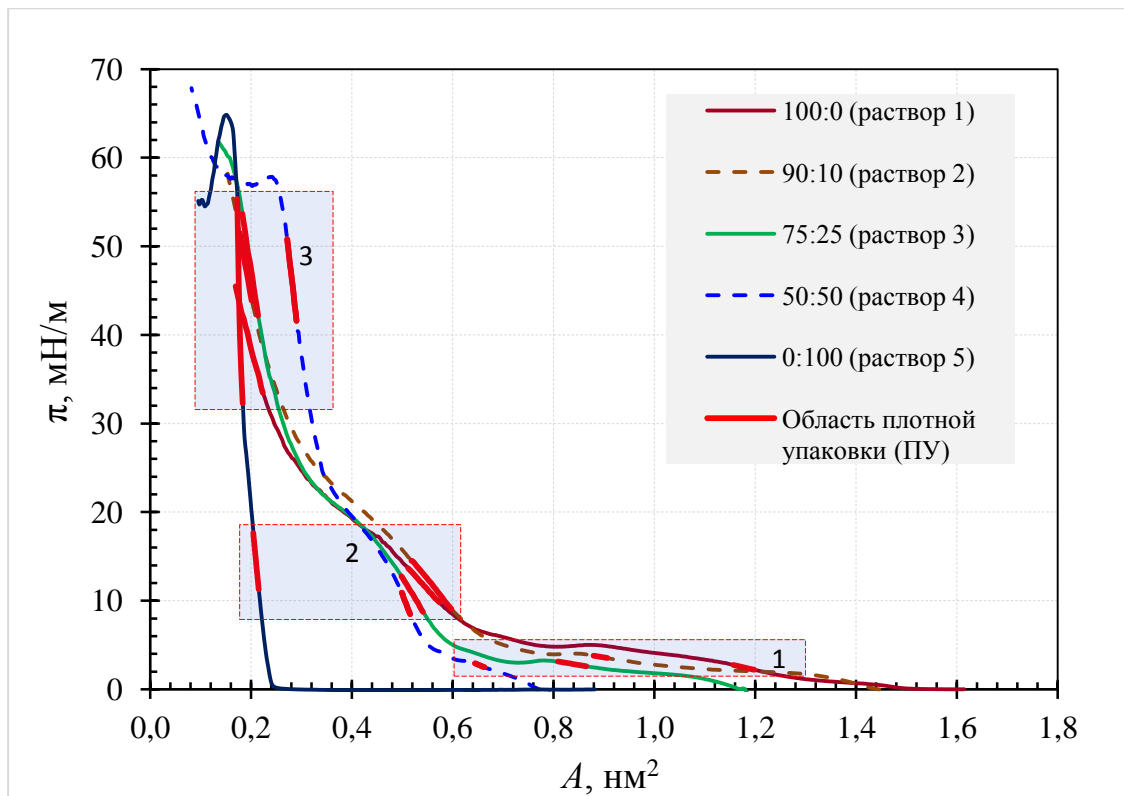


Рисунок 2 – Изотермы монослоёв растворов №1-5. Монослои находятся в: газообразном состоянии (1), в жидком состоянии (2); в конденсированном состоянии (3)

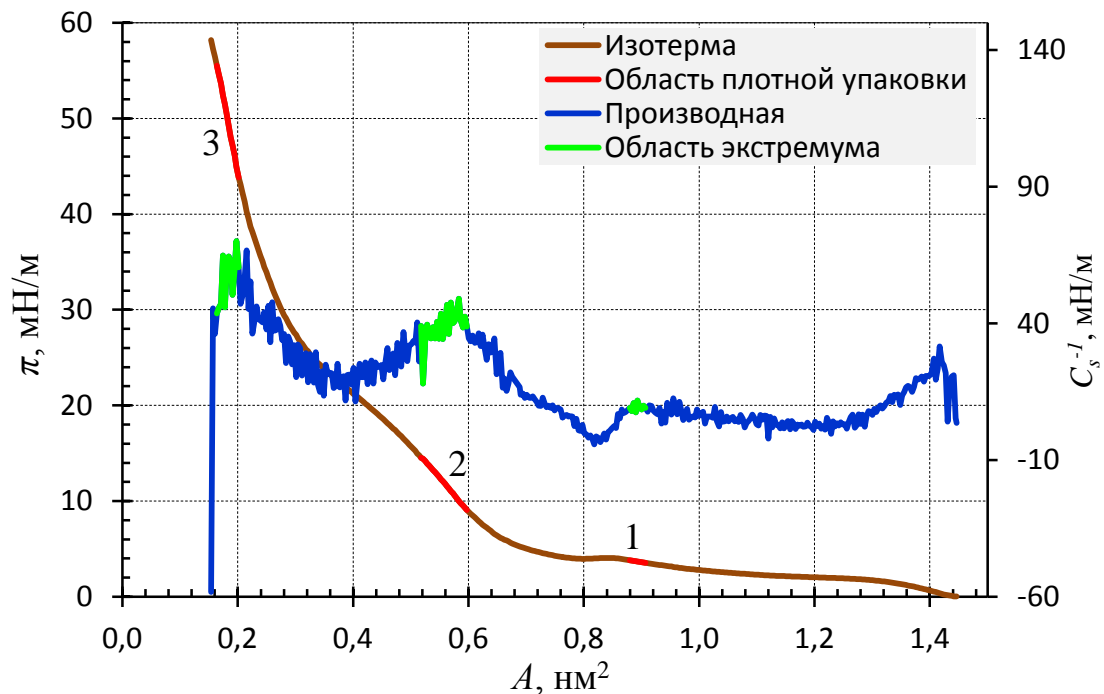


Рисунок 3 – Вид  $\pi - A$  и  $C_s^{-1} - A$  зависимости для монослоя раствора

Используя программу Excel были определены следующие параметры монослоёв: удельные площади для состояния с плотной упаковкой молекул,

достоверность  $R^2$ , коэффициенты линейного уравнения  $a$  и  $b$ , сжимаемость, модуль сжимаемости, максимальное и минимальное значение площади для каждой области плотной упаковки (таблица 1). На участках с плотной упаковкой молекул находится точка перегиба, через которую строится касательная (она же – линия тренда в программе Excel). В точке, где касательная пересекает ось абсцисс определяется удельная площадь (т.е., площадь, которая приходится на одну молекулу) для состояния с плотной упаковкой.



Таблица 1 – Параметры для монослоёв различного состава, рассчитанные из изотерм сжатия

№ Параметры	1			2			3			4			5	
	1 ПУ	2 ПУ	3 ПУ	1 ПУ	2 ПУ	3 ПУ	1 ПУ	2 ПУ	3 ПУ	1 ПУ	2 ПУ	3 ПУ	2 ПУ	3 ПУ
$A_{1,2,3}$	1,453	0,728	0,375	1,244	0,726	0,339	1,140	0,634	0,329	0,765	0,573	0,374	0,234	0,198
$a$	9	63,3	220,3	10,5	70,7	319	9,5	94,1	368,2	24,2	148,3	497,2	601,6	2165
$b$	12,98	46,08	82,7	13,03	51,30	108,1	10,81	59,68	121	18,52	84,96	186	140,71	427,7
$C_S$	6,15	86,99	586,7	8,43	97,46	942,0	8,32	148,4	1120	31,62	259,0	1329	2573	10960
$C_S^{-1}$	0,162	$1,14 \cdot 10^{-2}$	$1,78 \cdot 10^{-3}$	0,118	0,010	$1,06 \cdot 10^{-3}$	0,120	0,006	$8,92 \cdot 10^{-4}$	0,031	$3,86 \cdot 10^{-3}$	$7,528 \cdot 10^{-4}$	$3,888 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
$min$	0,903	0,511	0,181	0,879	0,518	0,163	0,809	0,498	0,183	0,644	0,499	0,272	0,204	0,173
$max$	0,957	0,573	0,235	0,907	0,597	0,020	0,864	0,540	0,214	0,662	0,515	0,290	0,215	0,183

Расшифровка сокращений в названиях колонок таблицы 1:

№ – номер раствора;

$A_1$  – удельная площадь плотной упаковки в области низких давлений [ $\text{нм}^2$ ];

$A_2$  – удельная площадь плотной упаковки в области средних давлений [ $\text{нм}^2$ ];

$A_3$  – удельная площадь плотной упаковки в области высоких давлений [ $\text{нм}^2$ ];

$a, b$  – коэффициенты линейного уравнения ( $a = [(\text{мН/м})/\text{нм}^2]$ ,  $b = [\text{мН/м}]$ );

$C_S$  – сжимаемость монослоя;

$C_S^{-1}$  – модуль сжимаемости монослоя [ $\text{мН/м}$ ];

$min, max$  – минимальное и максимальное значения площади для области плотной упаковки молекул в монослое [ $\text{нм}^2$ ].

В программе Chemcraft (рисунок 4) были рассчитаны геометрические параметры молекулы производного порфирина Па-16 (таблица 2) и определена площадь полярной части молекулы, которая составила  $0,8 \text{ нм}^2$ .

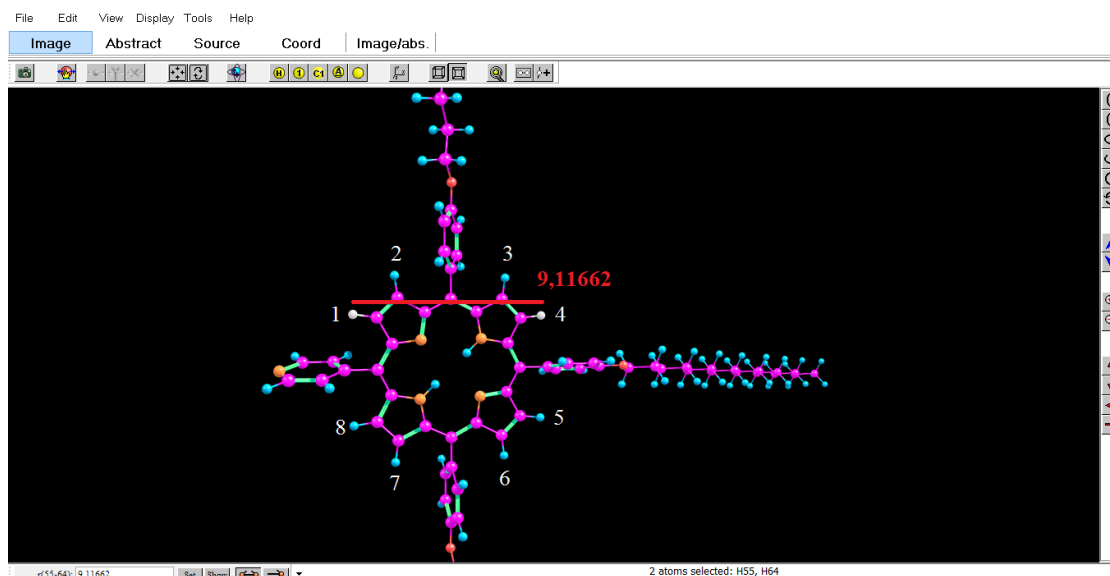


Рисунок 4 – Измерение расстояния между атомами молекулы производного порфирина Па-16 в программе Chemcraft

Таблица 2 – Полученные значения расстояний между атомами молекулы производного порфирина Па-16

№ атомов	Расстояния между атомами, Å
1-4	9,11662
2-7	9,12161
3-6	9,11791
5-8	9,11617

Взаимодействие между молекулами различных компонент в монослоях смесей, влияния фазового состояния монослоёв и структурных особенностей молекул было исследовано путём оценки смешиваемости. Для этого были рассчитаны параметры, характеризующие смешиваемость монослоёв растворов смесей № 1-5 для плотно упакованных состояний молекул – 2 ПУ и 3 ПУ (таблица 3).

Таблица 3 – Параметры, характеризующие смешиваемость монослоёв растворов смесей № 1-5 для 2 и 3 плотно упакованных состояний молекул

№	$X_{AA}$	2 ПУ	3 ПУ
		$\Delta A$	$\Delta A$
1	0	0	0
2	0,074	0,035	-0,023
3	0,195	0,002	-0,011
4	0,421	0,053	0,074
5	1	0	0

Расшифровка сокращений в столбцах таблицы 3:

№ – номер раствора;

$X_{AA}$  – мольная доля арахидиновой кислоты в растворах смесей 1-5;

$\Delta A$  – избыточная удельная площадь [ $\text{нм}^2$ ].

По результатам таблицы 3 построены зависимости избыточной площади от мольной доли компонента AA в растворах смесей № 1-5 для 2 и 3 плотно упакованных состояний молекул в монослое (рисунок 5).

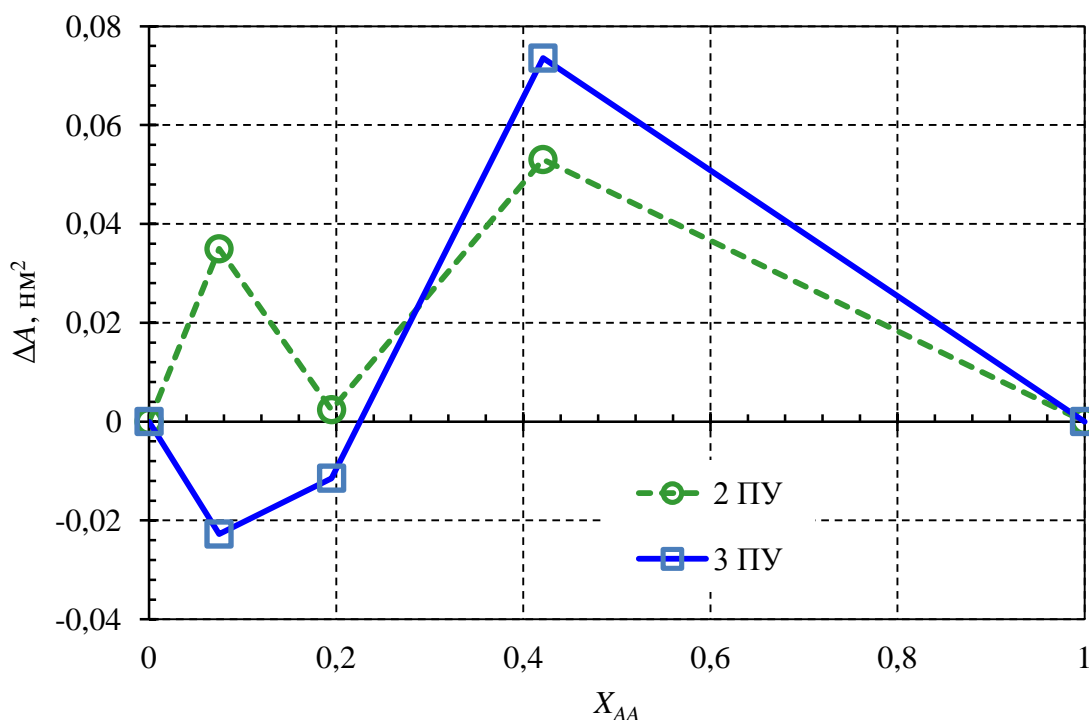


Рисунок 5 – Зависимость избыточной удельной площади от мольной доли компонента AA в растворах № 1-5

**Заключение.** В ходе выполнения выпускной квалификационной работы была проанализирована научная литература, в которой найдены параметры ленгмюровских монослоёв, в частности, их площадь на молекулу. Анализ литературных данных позволяет сказать, что вещество производное порфирина Па-16 находит перспективное применение в фоточувствительных устройствах различного назначения, а также в технологии ЛБ при добавлении алифатических частей в качестве заместителей.

Рассчитаны навески исходных веществ для приготовления растворов производного порфирина Па-16 и арахидоновой кислоты. Сформированы монослои и проведены их исследования. Результаты показали, что экспериментальное значение удельной площади для арахидоновой кислоты, приходящейся на одну молекулу составляет  $0,198 \text{ нм}^2$ . Полученные данные согласуются с теми, которые приведены в научной литературе [9]. Таким образом, на известном веществе (арахидоновой кислоте), были подтверждены точность и достоверность разведения растворов, технологии Ленгмюра-Блоджетт, позволяющей формировать монослои на поверхности воды, корректность методик расчета параметров по изотерме сжатия и применения их для исследования новых веществ. Поэтому был сформирован и исследован ленгмюровский монослой производного порфирина Па-16. Из экспериментальных зависимостей было найдено значение удельной площади для Па-16, которое составило  $0,375 \text{ нм}^2$ . Однако площадь на молекулу получилась меньше ожидаемой примерно в 2 раза. Это может быть связано с изменением ориентации головных частей молекул (отклонением от горизонтальной) или объединением молекул в агрегаты.

Описана методика расчёта параметров монослоёв из  $\pi$ -А изотерм. На примере монослоя раствора 2 показано как проводился выбор участков, соответствующих плотной упаковке молекул в монослое и расчёт данных для построения зависимости  $C_S^{-1}$ -А.

Из анализа зависимости смешиваемости от фазового состояния монослоя и от отношения компонентов смеси найдено, что компактная упаковка

получается наиболее плотной, если доля арахидоновой кислоты не превышает 20% и монослой сжат до давлений 40-55 мН/м.

### Список использованных источников

- 1 Валянский, С. И. Функциональные 2D-наноматериалы для оптоэлектронной техники на основе ленгмюровских плёнок бектериородопсина / С. И. Валянский, Е. К. Наими, Л. В. Кожитов // Известия вузов. Материалы электронной техники. – 2016. – Т. 19, № 2. – С. 124-132.
- 2 Березин, Д. Б. Макроциклический эффект и структурная химия порфиринов / Д. Б. Березин. – М. : Красанд, 2010. – 424 с.
- 3 Smith, K. M. Porphyrins and metalloporphyrins: a new edition based on the original volume by J. E. Falk / K. M. Smith. – New York : Elsevier, 1975. – 590 p.
- 4 Березин, Б. Д. Металлопорфирины / Б. Д. Березин, Н. С. Ениколопян. – М. : Наука, 1988. – 160 с.
- 5 Rothmund, P. Formation of Porphyrins From Pyrrole and Aldehydes / P. Rothmund // J. Amer. Chem. Soc. – 1935. – V. 57, № 10. – P. 2010-2011.
- 6 Gruden, M. Conformational analysis of octa- and tetrahalogenated tetraphenylporphyrins and their metal derivatives / M. Gruden, S. Grubišić, A. G. Coustolelos, S. R. Niketić // J. Mol. Struct. – 2001. – V. 595. – P. 209-224.
- 7 Блинов, Л. М. Ленгмюровские плёнки / Л. М. Блинов. – М. : Успехи физических наук, 1988. – 480 с.
- 8 Гиновкер, А. С. Получение мульти-молекулярных слоев и исследование их с помощью МДП-систем / А. С. Гиновкер, С. М. Репинский, А. И. Янклович // Поверхность. – 1984. – № 2. – С. 116-121.
- 9 Peng, J. B. The structures of Langmuir-Blodgett films of fatty acids and their salts / J. B. Peng, G. T. Barnes, I. R. Gentle // Advances in Colloid and Interface Science. – 2001. – V. 91. – P. 163-219.