

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 МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ  
ПРОИЗВОДНЫХ ПОРФИРИНА**

**АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ**

студента магистратуры 2 курса 2291 группы  
направления 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»,  
профиль «Нанотехнологии, диагностика и синтез современных материалов»  
института физики

Ткачева Дениса Владимировича

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

\_\_\_\_\_  
должность, уч. степень, уч. звание

\_\_\_\_\_  
подпись, дата

Е.Г. Глуховской

\_\_\_\_\_  
инициалы, фамилия

Зав. кафедрой,  
д.ф.-м.н., профессор

\_\_\_\_\_  
должность, уч. степень, уч. звание

\_\_\_\_\_  
подпись, дата

С.Б. Вениг

\_\_\_\_\_  
инициалы, фамилия

Саратов 2024

**Введение.** Порфирины находят применение не только в биологии. Их свойства и структура позволяют использовать их в различных областях науки и техники: в медицине, в нелинейной оптике, молекулярной электронике, для создания сенсорных устройств, жидкокристаллических материалов, для фотодинамической терапии [1-5]. В настоящее время производные порфирина (ПП) является лучшим органическим сенсором, который используется в солнечных панелях. К тому же, в мире наблюдается обеспокоенность касательно невозобновляемых источников энергии. В этом плане производные порфиринов являются возобновляемым ресурсом [6]. Источники энергии, вроде солнечных панелей, являются очень важными технологиями, так как запасы солнечной энергии неисчерпаемы.

В качестве сенсбилизирующего красителя в них часто используются производные порфиринов [7], молекулы которого могут находиться в различном состоянии (например, с металлическим замещением в центральном макроцикле, как в металл-порфиринах, или с дополнительными атомами водорода, как к протонированных, дипротонированных форм порфирина).

Вопросы управление процессом протонирования является важными при создании молекулярных ансамблей заданной архитектуры. Управление строением молекул позволяет добиваться требуемых свойств, наиболее необходимых для конкретных целей.

Целью выпускной квалификационной работы является исследование влияния содержания различной концентрации диоксида титана субфазы и кислоты на формирование плавающих слоев ПП с различным замещением макроцикла.

На основе поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- 1) формирование плавающих слоев ПП на поверхности субфазы различного состава;
- 2) перенос плавающих слоев ПП на твердые подложки с поверхности субфазы различного состава, формирование многослойных структур;
- 3) исследование оптических свойств структур, полученных в п.5;

4) анализ полученных результатов исследования.

Выпускная квалификационная работа занимает 46 страниц, имеет 34 рисунков и 5 таблиц.

Обзор составлен по 41 информационным источникам.

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

Первый раздел содержит общие сведения о порфиринах. В ней описываются структура, химические и спектральные свойства порфиринов, а также общая информация об используемом программном обеспечении для исследования соединений порфирина и методе Ленгмюра-Блоджетт для создания плёнок.

Второй раздел работы содержит как теоретическую часть про объекты исследования, используемое оборудование и программное обеспечение, так и экспериментальную часть, включающую в себя проведение экспериментов по влиянию субфаз с диоксидом титана и ортофосфорной кислотой на свойства порфиринов и выводы, сделанные на основе полученных данных.

Научная новизна.

- Обнаружен эффект влияния типа заместителя на протонирование и его степень производных порфирина.

- Обнаружено, что отжиг плёнок производных порфирина приводит к разрушению агрегатов в монослоях.

Положения, выносимые на защиту.

- Сделано предположение о том, что симметричное замещение порфирина препятствует протонированию.

- Сделано предположение о том, что в процессе отжига большинство агрегатов разрушается и освободившиеся молекулярные связи «переключаются» с взаимодействия между молекулами PP3 и PP4 в составе агрегатов на взаимодействие отдельных молекул с поверхностью частиц TiO<sub>2</sub>.

## Основное содержание работы

В данной работе объектами исследования являются синтезированные и предоставленные сотрудниками Ивановского государственного университета ПП, имеющие заместитель в макроцикле:

- 5,10,15,20-тетра (4-н-метилоксифенил)порфин – порфирин, имеющий 4 углеводородных хвоста  $C_{16}H_{33}$  – (PP1);
- 5-(4-аминофенил)-10,15,20-трис(4-гексадецилоксифенил)порфин – порфирин с 3 углеводородными хвостами и радикалом  $NH_2$  – (PP2);
- 5-(4-гидроксифенил)-10,15,20-трис(4-гексадецилоксифенил)порфин – порфирин с 3 углеводородными хвостами и радикалом  $OH$  (PP3);
- ПП с пиридином – порфирин с 3 углеводородными хвостами и радикалом  $N$  (PP4).

На основе ПП готовились растворы в хлороформе с концентрацией  $C = 10^{-4}$  М.

В качестве субфазы использовали водный раствор субмикронного порошка химически чистого диоксида  $STP\ TU\ КОМП\ 2-340-11$ .

Для исследований готовились три раствора диоксида титана в дистиллированной воде с различной концентрацией, равной  $C_{TiO_2} = 1; 0,1$  и  $0,01$  г/л.

Для исследования влияния кислотности готовили раствор ортофосфорной кислоты. Раствор получали путём добавления 10 мл кислоты  $H_3PO_4$  [8] в 1 л дистиллированной воды.

Для проверки факта склонности к агрегации молекул ПП проводили исследования растворов на основе трёх производных порфиринов PP1, PP2, PP3.

Плавающие слои переносились на стеклянные подложки из водной субфазы и субфазы с кислотностью 1,5 рН ( $H_3PO_4$ ) и исследовались на спектрометре. Перенос слоёв осуществлялся методом Ленгмюра-Шеффера при поверхностном давлении 0,5 мН/м. На поверхности формировали пленки X-

типа, при котором гидрофобные части молекул обращены в сторону гидрофобной подложки.

Скорость сжатия МС барьерами составила 25 мм/мин. Температура составляла 21,5°C. Время испарения растворителя (хлороформа) составила 8 минут. Скорости движения барьеров для поддержания давления 0,5 мН/м вперёд/назад составила 2 мм/мин. Поверхностное давление поддерживается весами Вильгельми. Количество переносов плавающих слоёв на стеклянную подложку составило 8 раз. Подложки сперва промывали дионизованной водой и затем очищали в хлороформе, в ультразвуковой ванне, в течение 5 минут. После чего подложку облучали ультрафиолетовой лампой в течение 10 минут.

В таблице 1 указаны некоторые свойства плавающих слоёв исследованных ПП.

Таблица 1 – Параметры плавающих слоев ПП, сформированных на поверхности субфаз различного состава

	PP1	PP2	PP3	PP1-pH	PP2-pH	PP3-pH
$A_0, \text{нм}^2$	3,864	3,595	3,527	3,996	4,101	4,414
$C_s$ сжимаемость, м/мН	0,913	0,615	0,445	0,633	0,487	0,449
$C_s^{-1}$ модуль сжатия, мН/м	1,1	1,6	2,2	1,6	2,1	2,2

Видно, что на поверхности субфазы с добавлением ортофосфорной кислоты, увеличивается удельная площадь, то есть, силы расталкивания между молекулами ПП становятся более дальнедействующими или, другими словами, межмолекулярное взаимодействие становится сильнее. Вместе с этим увеличивается модуль сжатия и снижается сжимаемость.

Информация о положении пиков сведена в таблице 2.

Таблица 2 – Сводная таблица данных по положению спектральных линий исследованных образцов ПП – PP1, PP2 и PP3

Субфаза	ПП	$\lambda$ , нм	$\lambda_{ср}$ , нм	$\lambda_s$ , нм	$\lambda^*$ , нм	$Q_4$ , нм	$Q_3$ , нм	$Q_2$ , нм	$Q_1$ , нм
Хлороформ	Р-ры ПП	418	24	402	-	514	556	588	646
Дистилли- рованная вода	PP1	439	12	431	-	536	555	591	644
	PP2	432	34	416	-	522	558	582	645
	PP3	441	12	433	-	518	550	596	643
рН	PP1	437	8	-	-	518	556	595	-
	PP2	428	27	-	458	520	554	589	-
	PP3	428	27	-	458	521	558	-	-

Из сравнения спектров растворов со спектрами плёнок с водной субфазы на твёрдой подложке видно, что у плёнок полосы Сорэ батохромно сдвинуты. Это происходит в следствие агрегации при формировании плёнок. У PP1 длина волны полосы Сорэ равна 439 нм (сдвиг составляет 21 нм), у PP2 – 432 нм (сдвиг – 14 нм), у PP3 – 441 нм (сдвиг – 23 нм). Наблюдаются плечо и Q-полосы для PP1:  $\lambda_s = 431$ ,  $Q_4 = 536$  нм,  $Q_3 = 555$  нм,  $Q_2 = 591$  нм и  $Q_1 = 644$  нм; для PP2:  $\lambda_s = 416$ ,  $Q_4 = 522$  нм,  $Q_3 = 558$  нм,  $Q_2 = 596$  нм и  $Q_1 = 645$  нм; PP3:  $\lambda_s = 433$ ,  $Q_4 = 518$  нм,  $Q_3 = 550$  нм,  $Q_2 = 596$  нм и  $Q_1 = 643$  нм. Всё это говорит об агрегации молекул ПП.

Также можно наблюдать, что у спектров плёнок с кислотной субфазы по сравнению с плёнками с водной субфазы наблюдается гипсохромный сдвиг, происходящий из-за дипротонирования. У PP1-рН полоса находится на длине 437 нм (сдвиг составляет 19 нм), у PP2-рН и PP3-рН – на 428 нм (сдвиг – 10 нм). Также наблюдаются Q-полосы для PP1-рН:  $Q_4 = 518$  нм,  $Q_3 = 556$  нм и  $Q_2 = 595$  нм; для PP2-рН:  $Q_4 = 520$  нм,  $Q_3 = 554$  нм и  $Q_2 = 589$  нм; PP3-рН:  $Q_4 = 521$  нм и  $Q_3 = 558$  нм. Всё это говорит об уменьшении агрегации молекул.

Для проверки влияния диоксида титана на молекулы ПП исследовали растворы на основе двух производных порфиринов PP3 и PP4 спектральными методами.

На ванне ЛБ путём сжатия ПП барьерами получались изотермы сжатия исследуемого вещества при различных концентрациях диоксида титана в субфазе.

Скорость сжатия МС барьерами составила 20 мм/мин. Температура составляла 295 К. Время испарения растворителя (хлороформа) составила 7 минут. Скорости движения барьеров для поддержания давления 20 мН/м вперёд/назад составила 3 мм/мин. Поверхностное давление поддерживается весами Вильгельми. Количество переносов плавающих слоёв на стеклянную подложку составило 1, 3 и 10 раз. Подложки сперва промывали дионизованной водой и затем очищали в хлороформе, в ультразвуковой ванне, в течение 5 минут.

Параметры изотермы сжатия указаны в таблице 3.

Таблица 3 – Параметры плавающих слоев ПП, сформированных на поверхности субфаз различной концентрации

Параметры	PP3	PP3	PP3	PP4	
	1 г/л	0,1 г/л	0,01 г/л	0,01 г/л	
$A_0, \text{нм}^2$	1,573	1,477	1,523	1,378	1,378
$C_s, \text{м/мН}$	0,012	0,011	0,017	0,022	0,015
$C_s^{-1}, \text{мН/м}$	86,8	94,3	60,4	44,8	67,2

Можно сделать вывод, что при концентрации диоксида титана 0,1 г/л достигается наиболее плотная упаковка молекул порфирина.

Информация о положении пиков сведена в таблице 4

Таблица 4 – Сводная таблица данных по положению спектральных линий исследованных образцов с ПП – PP3 и PP4

Вещество	$C_{TiO_2}$	Обработка подложки	$\lambda$ , нм	$\lambda_{ср}$ , нм	$\lambda_s$ , нм	$Q_4$ , нм	$Q_3$ , нм	$Q_2$ , нм	$Q_1$ , нм	
P-р PP3			418	26	-	516	556	590	646	
P-р PP4			418	16	-	516	556	590	646	
PP3	1 г/л	до промывки	435	10	431	510	552	598	-	
		после промывки	435	10	421	510	552	598	-	
	0,1 г/л	1 слой	437	10	-	516	550	594	652	
		3 слоя	437	10	-	516	550	594	652	
	0,01 г/л	1 слой	436	15	-	514	552	594	-	
		3 слоя	437	15	-	514	552	594	650	
	0,01 г/л	22 °С	437	10	-	520	550	591	-	
		100 °С	428	33	-	518	560	590	648	
		200 °С	423	29	-	524	556	-	-	
		300 °С	423	29	-	520	553	-	-	
	PP4	0,01 г/л	22 °С	437	11	-	519	548	588	647
			100 °С	437	24	426	518	549	594	644
200 °С			427	23	-	516	550	-	644	
300 °С			423	23	-	514	551	-	641	

Из полученных данных видно, что при добавлении диоксида титана и формировании плёнок на твёрдых подложках наблюдается сдвиг полосы Core в коротковолновую область.

Однако при отжиге наблюдается смещение полосы Core в длинноволновую область, и чем выше температура, тем оно выше.

**Заключение.** Анализ полученных экспериментально данных о плёнках на стеклянных пластинах с поверхностей дистиллированной воды и растворов ортофосфорной кислоты показал, что при использовании ортофосфорной кислоты происходит гипсохромный сдвиг. Было изучено, что, тип природы заместителя влияет на процесс протонирования.



Анализ данных о плёнках, перенесённых с поверхности раствора диоксида титана на твёрдые подложки, показал, что при формировании и переносе слоёв на спектрах поглощения плёнок сдвигается полоса Core в длинноволновую область; при отжиге наблюдается уширение и сдвиг полосы Core в коротковолновую область. Для объяснения наблюдаемых изменений в спектрах сделано предположение о том, что в процессе отжига большинство агрегатов разрушается и освободившиеся молекулярные связи «переключаются» с взаимодействия между молекулами PP3 и PP4 в составе агрегатов на взаимодействие отдельных молекул с поверхностью частиц TiO<sub>2</sub>.

В ходе выполнения практики были получены следующие результаты.

- Отработана методика получения лангмюровских плёнок с производных порфирина, с поверхности различных субфаз.

- Обнаружен эффект влияния типа заместителя на протонирование и его степень производных порфирина.

- Обнаружено, что отжиг плёнок производных порфирина приводит к разрушению агрегатов в монослоях.

#### **Список использованных источников**

1 Keinan, S. Molecular Design of Porphyrin-Based Nonlinear Optical Materials / S. Keinan [et al.] // The Journal of Physical Chemistry A. – 2008. – V. 112, №47. – P. 12203-12207.

2 Jurow, M. Porphyrins as molecular electronic components of functional devices / M. Jurow [et al.] // Coordination Chemistry Reviews. – 2010. – V. 254, № 19-20. – P. 2297-2310.

3 Burrell, A. Porphyrin-based nanostructures: routes to molecular electronics / A. K. Burrell, M. R. Wasielewski // Journal of Porphyrins and Phthalocyanines. – 2000. – V. 4, № 4. – P. 401-406.

4 Monti, D. Porphyrin-Based Nanostructures for Sensing Applications / D. Monti [et al.] // Journal of Sensors – 2009. – V. 2009. – P. 10.

5 Paolesse, R. Porphyrinoids for Chemical Sensor Applications / R. Paolesse [et al.] // Chemical reviews. – 2017. – V. 117, № 4. – P. 2517-2583.

6 Higashino, T. Porphyrins as excellent dyes for dye-sensitized solar cells: recent developments and insights / T. Higashino, H. Imahori // Dalton Transactions. – 2015. – V. 44. – P. 448-463.

7 Brune, A. Porphyrin-Sensitized Nanoparticulate TiO<sub>2</sub> as the Photoanode of a Hybrid Photoelectrochemical Biofuel Cell / A. Brune [et al.] // Langmuir. – 2004. – V. 20. – P. 8366-8371.

8 Ортофосфорная кислота ЧДА 85% [Электронный ресурс] // Югреактив [Электронный ресурс] : [сайт]. – URL: <https://ugreaktiv-galvanika.ru/magazin-2/product/ortofosfornaya-kislota-chistaya-dlya-analiza-r-85> (дата обращения: 07.01.2023). – Загл. с экрана. – Яз. рус.