

К.С. Никитин, асп. (ИХР РАН, г. Иваново);

О.В. Мальцева, канд. хим. наук, науч. сотр. (ИХР РАН, г. Иваново);

Н.Ж. Мамардашвили, д-р хим. наук, зав. отделом (ИХР РАН, г. Иваново);

А.И. Смирнова канд. физ.-мат. наук, вед. науч. сотр.;

Н. В. Усольцева д-р хим. наук, директор НИИ наноматериалов
(НИИ наноматериалов, ИвГУ, г. Иваново)

ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ ПЛАВАЮЩЕГО СЛОЯ ДИФЕНИЛПОРФИРИНА

Порфирины представляют собой широко распространенный класс циклических полиаминов, состоящих из четырех пиррольных колец, объединенных с помощью метиновых мостиков ($-\text{CH}=\text{}$). Молекулы порфиринов играют важную роль в живых системах, так как являются ключевыми компонентами таких биологически молекул, как хлорофилл, гем крови, цитохромы, миоглобины и витамин B_{12} . Целью данного исследования стало изучить процесс формирования плавающего слоя 5,15-дифенилпорфирина, в том числе в процессах компрессии-декомпрессии на границе раздела воздух/вода.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования был выбран коммерчески доступный 5,15-дифенилпорфирин, фирма-производитель – Sigma-Aldrich (Рис. 1).

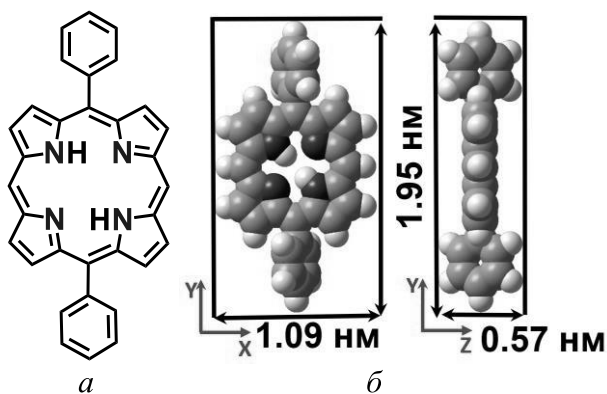


Рисунок 1 – Химическая структура 5,15-дифенилпорфирина (а)
и ее модель (б)

Структура порфирина была рассчитана с использованием пакета программ *Gaussian 09* (метод DFT с использованием B3LYP функционала и базисного набора 6-31G). При помощи программы *ChemCraft* были определены площади проекций молекулы порфирина. Площадь, занимаемая молекулой на поверхности субфазы была оценена на основе геометрической модели в положениях *face-on* ($A_{\text{proj}(\text{face})} = 1.10 \text{ нм}^2$) и *edge-on* ($A_{\text{proj}(\text{edge})} = 0.45 \text{ нм}^2$) относительно поверхности раздела

воздух/вода. Значения площадей на молекулу в плотноупакованном плавающем слое в *face-on* ($A_{\text{pack}(\text{face})} = 1.49 \text{ нм}^2$) и *edge-on* ($A_{\text{pack}(\text{edge})} = 1.00 \text{ нм}^2$) ориентациях относительно поверхности раздела воздух/вода, определяли с использованием подходов, опубликованных в работе [1]. Ориентация молекул в плавающих слоях была определена путем сравнения вычисленных значений $A_{\text{pack}(\text{face})}$ и $A_{\text{pack}(\text{edge})}$ с средней площадью на молекулу в слое (A_{mol}).

Плавающий слой порфирина получали из раствора в хлороформе ($C = 10^{-4} \text{ М}$) на ванне LT-211 фирмы ОДО «Микротестмашины» (Гомель, Беларусь). Раствор исследуемого соединения наносили на поверхность бидистиллированной воды при температуре $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Слой через 15 мин после нанесения раствора сжимали со скоростью $55 \text{ см}^2/\text{мин}$. Поверхностное давление измерялось при помощи весов Вильгельми с точностью $0.01 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$. Объем наносимого раствора определяли в соответствии с требуемой начальной степенью покрытия поверхности (c_{face}), т.е. отношением площади, занимаемой молекулами вещества, к общей площади поверхности воды. При нанесении раствора степень покрытия поверхности молекулами составляла $c_{\text{face}} = 69\%$. Скорость компрессии/декомпрессии плавающих слоев составляла $55 \text{ см}^2/\text{мин}$.

Процесс формирования плавающего слоя изучали *in situ* методом микроскопии под углом Брюстера на установках Optrel 300 (Финляндия) и KSV Minitrough (KSV Instruments, Финляндия). В качестве источника света использовался гелий-неоновый лазер с длиной волны 633 нм и мощностью 10 мВт . С помощью гониометра на микроскопе устанавливали угол падения лазерного луча в диапазоне от 45° до 75° с точностью 0.01° . Для получения высококонтрастных изображений использовались высокоточные поляризаторы с коэффициентом поляризации 10^{-8} . Изображения увеличивались с помощью сменных объективов ($\times 5$, $\times 10$ и $\times 20$) и записывались на управляемую компьютером камеру с разрешением 768×72 пикселей, пространственное разрешение 2 мкм .

Результаты и обсуждение

Изотерма сжатия плавающего слоя порфирина (Рис. 2а) демонстрирует резкое увеличение поверхностного давления в области $A = 0.87\text{--}0.36 \text{ нм}^2$, что свидетельствует о переходе из «жидкоконденсированного» в «конденсированное» фазовое состояние слоя [2]. Данное утверждение подтверждается изображениями угловой микроскопии Брюстера этого слоя, соответствующими различным областям изотермы сжатия. Еще до начала сжатия при 0 мН/м на поверхности субфазы можно наблюдать большое количество доменов

ненулевой толщины (Рис. 2б). При сжатии до давления 0.30 мН/м (Рис. 2а, точки 1-3) количество доменов возрастает, они объединяются и скорость их передвижения относительно поверхности субфазы уменьшается (Рис. 2б-г).

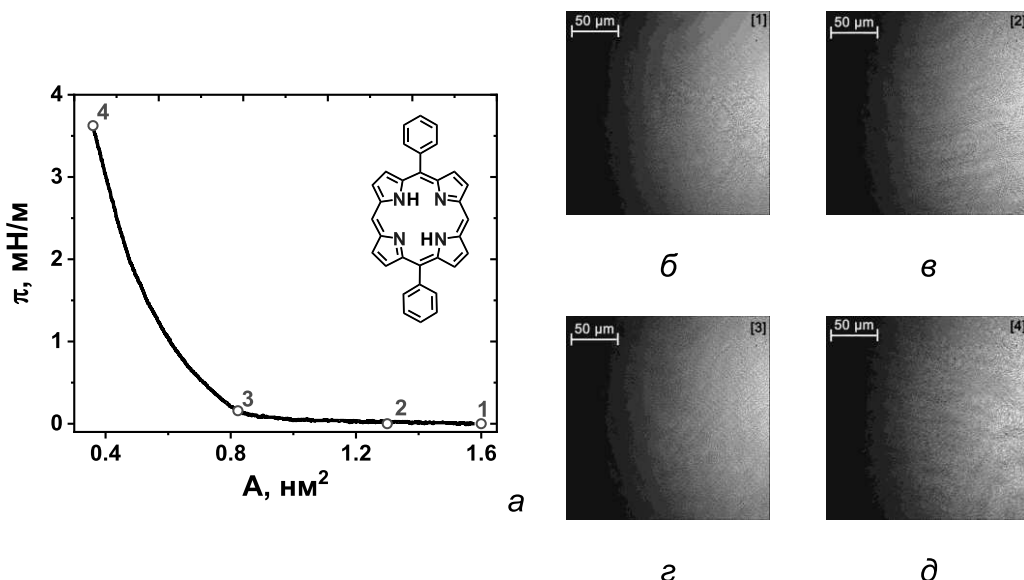
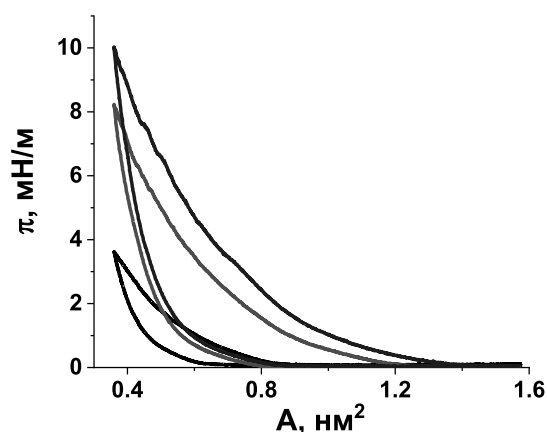


Рисунок 2 – Изотера сжатия (а) и микрофотографии угловой микроскопии Брюстера (б-д) плавающего слоя порфирина. Красными точками и цифрами на изотерме обозначены условия, при которых были получены микрофотографии: $A_1 = 1.60 \text{ nm}^2$, $A_2 = 1.30 \text{ nm}^2$, $A_3 = 0.82 \text{ nm}^2$, $A_4 = 0.36 \text{ nm}^2$

В конце сжатия плавающего слоя (Рис. 2а, точка 4) вся поверхность субфазы занята доменами, скорость которых практически равна нулю, что свидетельствует об образовании «конденсированного» плавающего слоя порфирина (Рис. 2д). Анализ показал, что в конденсированном состоянии плавающего слоя молекулы порфирина находятся в *edge-on* ориентации.

Последовательные три цикла компрессии-декомпрессии демонстрируют смещение изотерм сжатия в сторону больших значений средней площади на молекулу (Рис. 3). Детальный анализ петли гистерезиса плавающего слоя порфирина в первом цикле компрессии-декомпрессии показал, что формируется слой с сильными межмолекулярными взаимодействиями ($A^{hys} = 0.3 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}$) [2]. Во втором цикле компрессии-декомпрессии по сравнению с первым наблюдалось увеличение энергии формирования в 4.27 раза ($A^{hys} = 1.3 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}$), в третьем – в 6.27 раза ($A^{hys} = 1.9 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}$).



**Рисунок 3 – Три последовательных циклов компрессии-декомпрессии плавающего слоя порфирина
Первый цикл (черная линия), второй (красная) и третий (синяя)**

Следует отметить, что уменьшение числа фенильных заместителей до двух (5,15-дифенилпорфирин) существенно повлияло на формирование плавающего слоя по сравнению с ранее исследованным нами 5,10,15,20-тетрафенилпорфирином [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственных заданий ИХР РАН (№ 122040500043-7) и НИИ наноматериалов ИвГУ (№ FZZM 2023-0009).

Авторы выражают благодарность Марченковой М.А. за помощь в исследовании и ценные советы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Maiorova, L. Nanostructured Stable Floating M-Mono- and Bilayers and Langmuir-Schaefer Films of 5,10,15-Triphenylcorrole / L. Maiorova, T. T. Vu, O. A. Gromova et al. // BioNanoScience. – 2018. – Vol. 8, N 1. – P. 81-89. – DOI 10.1007/s12668-017-0424-0.
2. Nikitin, K.S. Tetrapyrrolic macrocycles self-organization into floating layers and sensory properties of their Langmuir-Schaefer films / K.S. Nikitin, O.V. Maltceva, N.Z. Mamardashvili et al. // Journal of Molecular Structure. – 2025. – Vol. 1321. – P. 140244. – DOI 10.1016/j.molstruc.2024.140244.