

## Окта-*трет*-бутилсульфанилтетрапиразинопорфиразинат цинка: самоорганизованные наноструктуры на границе раздела вода-воздух и `твердый раствор` в тонких пленках

Д. Б. Бухарин,<sup>a</sup> Л. А. Майорова,<sup>a,b,@</sup> А. Н. Громов,<sup>b</sup> О. И. Койфман<sup>a,c</sup>

<sup>a</sup>Институт макрогетероциклических соединений, Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000 Иваново, Россия

<sup>b</sup>Институт фармакоинформатики Федерального исследовательского центра «Информатика и управление» Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>c</sup>Институт химии растворов Российской академии наук, 153045 Иваново, Россия

@E-mail: maiorova.larissa@gmail.com

*На границе раздела вода-воздух получены наноструктурированные монослои окта-трет-бутилсульфанилтетрапиразинопорфиразината цинка (ZnSPPz). Установлено, что для данного соединения характерно образование очень стабильных монослоев двух типов: face-on и edge-on. Определены границы существования M-монослоев различного типа и количественные характеристики их структуры и свойств (размер формируемых в слое наноструктур, число молекул в них, расстояния между ними и другие). Построены модель, диаграмма состояния и схемы монослоев. Показано, что в полученных из сформированных монослоев пленках Ленгмюра-Шефера ZnSPPz ведет себя как твердый раствор. Результаты представляют интерес для разработки и создания химических сенсоров и фотоактивных тонкопленочных наноматериалов на основе ZnSPPz.*

**Ключевые слова:** Граница раздела вода-воздух, самоорганизация, наноструктуры, тонкие пленки, твердый раствор, пиразинопорфиразин, комплексы цинка.

## Octa-*tert*-butylsulfanyl Zinc Tetrapyrazinoporphyrazinate: Self-Assembled Nanostructures at the Air-Water Interface and `Solid Solution` in Thin Films

D. B. Bukharin,<sup>a</sup> L. A. Maiorova,<sup>a,b,@</sup> A. N. Gromov,<sup>b</sup> and O. I. Koifman<sup>a,c</sup>

<sup>a</sup>Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 153000 Ivanovo, Russia

<sup>b</sup>Institute of Pharmacoinformatics, Federal Research Center "Computer Science and Control" of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

<sup>c</sup>G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, 153045 Ivanovo, Russia

@Corresponding author E-mail: maiorova.larissa@gmail.com

*Nanostructured monolayers of zinc octa-tert-butylsulfanyltetrapyrazinoporphyrazinate (ZnSPPz) were obtained at the water-air interface. This compound is characterized by the formation of two types of very stable monolayers: face-on and edge-on. The boundaries of the existence of M-monolayers of various types and the quantitative characteristics of their structure and properties (the size of nanostructures formed in the layer, the number of molecules in them, the distances between them, etc.) are determined. The model, phase diagram, and schemes of monolayers are constructed. It is shown that ZnSPPz behaves like a solid solution in the Langmuir-Schafer films obtained from the formed monolayers. The results are of interest for the development and creation of chemical sensors and photoactive thin-film nanomaterials based on ZnSPPz.*

**Keywords:** Air-water interface, self-assembly, nanostructures, thin films, solid solution, tetrapyrazinoporphyrazine, zinc complex.

## Введение

В настоящее время нанотехнологии позволяют создавать наноматериалы с принципиально новыми свойствами и применениями.<sup>[1-6]</sup> На стадии перехода от молекулярного к наноуровню основной целью является управление размещением молекул. Этими задачами, в частности, занимается технология Ленгмюра-Блоджетт. Несмотря на значительное число работ по плавающим слоям и тонким пленкам макрогетероциклических соединений, все многочисленные причины получения различных результатов при их формировании не установлены, данные об образующихся наноструктурах противоречивы. Исследования процесса самоорганизации, происходящего в плавающих слоях с получением количественных данных о структуре плавающего слоя, практически отсутствуют (в большинстве работ она оценивается лишь качественно).

В последние годы порфиразином, которые имеют широкий диапазон, как углеродных, так и гетероатомных заместителей (S, O, N), связанных непосредственно с периферией макрогетероцикла, стали уделять более пристальное внимание.<sup>[7-10]</sup> Данный факт связан с сильной зависимостью между природой заместителя и электронно-оптическими свойствами макрогетероциклической кольцевой системы, в сочетании с относительно легким синтезом. В отличие от фталоцианиновых аналогов порфиразины имеют повышенную растворимость в органических растворителях. Таким образом, порфиразины занимают особое положение в семействе тетрапиррольных макрогетероциклов, а простота их синтеза, совместно с «перенастраиваемыми» электронно-оптическими свойствами, позволяют увеличить диапазон сфер применения данных соединений.

На сегодняшний день низкоразмерные наноструктуры на основе порфиринов с перспективными свойствами получены в трехмерных (3D) средах, на твердых поверхностях с использованием двумерных (2D) шаблонов, с использованием ковалентной связи<sup>[11,12]</sup> или различных нековалентных межмолекулярных взаимодействий.<sup>[13-17]</sup> Самосборка является ключевым процессом в наноархитектонике материалов.<sup>[18-23]</sup> Получаемые таким образом наноструктуры обычно формируются из молекул, имеющих боковые группы, способствующие процессу. Так, были получены супрамолекулярные полимеры.<sup>[24-28]</sup> Сообщалось об образовании разного рода надмолекулярных ансамблей из некоторых соединений на поверхности воды,<sup>[29,30]</sup> при электрохимическом осаждении на электродах<sup>[31-38]</sup> и в металлоорганических каркасах.<sup>[39,40]</sup>

Ранее мы продемонстрировали возможность супрамолекулярного дизайна на границе вода-воздух путем контролируемой самосборки порфиринов в 2D- и 3D-наноструктуры.<sup>[41-46]</sup> Была предложена концепция наноструктурирования органических соединений на границе воздух-вода и модель плавающего слоя, структурными единицами которого могут быть как отдельные молекулы (подход Ленгмюра, частный случай), так и их наноструктуры (так называемые M-наноструктуры, общий случай).<sup>[3,5,47-50]</sup> Сообщалось об образовании супермолекул из порфината магния, функционального элемента хлорофилла.<sup>[3]</sup> Показана возможность образования витамином B<sub>12</sub> и его гидрофобным производным

наночастиц, что важно для фармакологии, поскольку эти соединения являются нейропротекторами.<sup>[4,51]</sup> Однако самоорганизация тетрапиразинопорфиразинов и формирование наноструктур этих соединений на границе раздела вода-воздух до сих пор не была изучена.

В настоящее время активно изучаются производные порфиразинов, как перспективные фотосенсибилизаторы, флуоресцентные сенсоры, материалы для фотовольтаики.<sup>[52,53]</sup> Введение в периферийные положения порфириновых фрагментов объемных *трет*-бутилсульфанильных групп (*t*-BuS-) не только придает макроциклическим соединениям хорошую растворимость в органических растворителях,<sup>[54]</sup> но и может определять особенности супрамолекулярной организации в тонких пленках.

В представляемой работе проведено исследование возможности формирования наноструктур окта-*трет*-бутилсульфанилтетрапиразинопорфиразината цинка (ZnSPPz, Рисунок 1) на границе раздела вода-воздух. Изучены особенности формирования монослоев ZnSPPz. Получены и исследованы методом UV-Vis спектроскопии пленки Ленгмюра-Шефера.

## Объекты и методы исследования

Окта-*трет*-бутилсульфанилтетрапиразинопорфиразинат цинка получали по известной методике.<sup>[54]</sup>

Основной эксперимент проводился на установке Ленгмюра-Блоджетт "NT-MDT" (Зеленоград, Россия). Для получения плавающих слоев использовали раствор в толуоле ( $C=1.7 \cdot 10^{-4}$  М). Скорость сжатия слоя составляла  $v=3.2$  см<sup>2</sup>/мин. Поверхностное давление измерялось с помощью весов Вильгельми (с точностью 0.02 мН/м). Погрешность измерения величины площади на молекулу в слое (A) составляет 2 %.

Структура слоев анализировалась в рамках авторской модели и количественного метода анализа изотерм сжатия наноструктурированного M-монослоя.<sup>[3,5,46]</sup> Назначение метода количественного анализа изотерм – определение характеристик структуры и свойств наноструктурированного ленгмюровского слоя (параметров модели).

Основные характеристики слоя – площадь на молекулу ( $A_{mol}$ ) в наноструктурах (NS) и число молекул в них ( $n$ ) определяли, как результат аппроксимации участка  $\pi A$ - $\pi$  графика, где  $\pi$  – поверхностное давление, линейной функцией по методу наименьших квадратов (погрешность  $\pi A$  не превосходила 3%). Степени покрытия поверхности в начальной точке стабильного состояния определяются как  $c_{i-face} = 100\% \cdot S_{proj-face}/A_i$  и  $c_{i-edge} = 100\% \cdot S_{proj-edge}/A_i$ , где  $S_{proj-face}$  и  $S_{proj-edge}$  – площади face-on и edge-on проекций моделей молекулы. В пределах линейного участка на графике  $\pi A$ - $\pi$  угол наклона молекул (имеющих анизотропную форму) в стеке компактного безводного агрегата определяется как  $\psi = \arcsin(A_{pack}(edge)/A_{mol})$ , где  $A_{pack}(edge)$  – площадь в плотнейшей упаковке. Содержание воды в M-наноструктурах и воды между ними в слое на одну молекулу в начальной точке стабильного состояния рассчитываются как  $w_{in-M} = A_{mol} - A_{proj}$  и  $w_{inter-M} = A_i - A_{mol}$ , соответственно. Согласно используемой модели диаметр наноструктур, которые имеют форму круга, определяется из их площади:  $S_{NS} = A_{mol} \cdot n$ ,  $D_{NS} = 2(S_{NS}/\pi)^{1/2}$ . Сжимаемость слоя в стабильном состоянии определяется как  $B = (A_i - A_f)/(\pi_i - \pi_f) A_i$ , где  $\pi_i$ ,  $\pi_f$  – давления в начале и в конце стабильного состояния монослоя,  $A_i$ ,  $A_f$  – абсциссы начала и конца линейного участка  $\pi$ -A изотермы, соответственно. Расстояние между границами наноструктур в среднем одинаково и вычисляется по формуле:  $d_i = 2(n/\pi)^{1/2} (A_i^{1/2} - A_{mol}^{1/2})$ . Среднее расстояние между молекулами, расположенными вдоль поверхности воды в Mface наноструктурах:  $r = 2/\pi^{1/2} (A_{mol}^{1/2} - A_{proj}^{1/2})$ . Содержание

воды в NS (в расчете на одну молекулу) и между ними (в начальной точке стабильного состояния) –  $w_{in-M} = A_{mol} \cdot A_{proj}$  и  $w_{inter-M} = A_{i-M} \cdot A_{mol}$ .

Максимальные значения погрешностей определения характеристик слоя составляют:  $A_{mol}$  – 3 %,  $c_{face}$  и  $\psi$  – 5 %,  $D$  и  $w_{inter-M-i}$  – 7 %,  $B$ ,  $C_{i-face}$ ,  $C_{f-face}$ ,  $n$ ,  $w_{in-M}$  и  $d_i$  – 10 %.

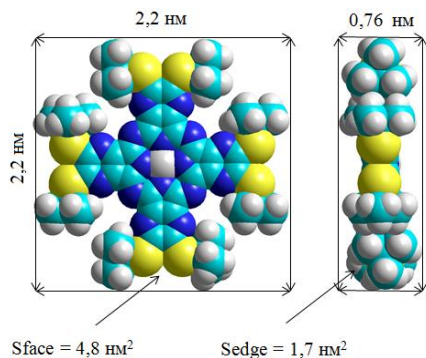
Слои переносили на кварцевые подложки методом Ленгмюра-Шефера. Электронные спектры поглощения перенесенных слоев записывали на сканирующем спектрофотометре HITACHI U-2000 и SHIMADZU UV-1800 с точностью установки длины волны  $\pm 1$  нм. Геометрические характеристики молекул определялись построением соответствующих молекулярных моделей с использованием HyperChem 7.01, метод расчетов ММ+ (Рисунок 1).

Геометрические характеристики молекулы: площади проекций  $A_{proj}(face)=3.2$  нм<sup>2</sup> и  $A_{proj}(edge)=1.1$  нм<sup>2</sup>, площади описанных прямоугольников 4.8 нм<sup>2</sup> и 1.7 нм<sup>2</sup> (Рисунок 1,  $S_{face}$  и  $S_{edge}$ , соответственно) и площади в монослое с плотнейшей упаковкой,  $S_{pack\ face}=4.5$  нм<sup>2</sup> ( $a=2.3$  нм;  $b=2.1$  нм;  $\alpha=68^\circ$ ) и  $S_{pack\ edge}=1.6$  нм<sup>2</sup> ( $a=2.2$  нм;  $b=0.72$  нм;  $\alpha=90^\circ$ ).

## Результаты

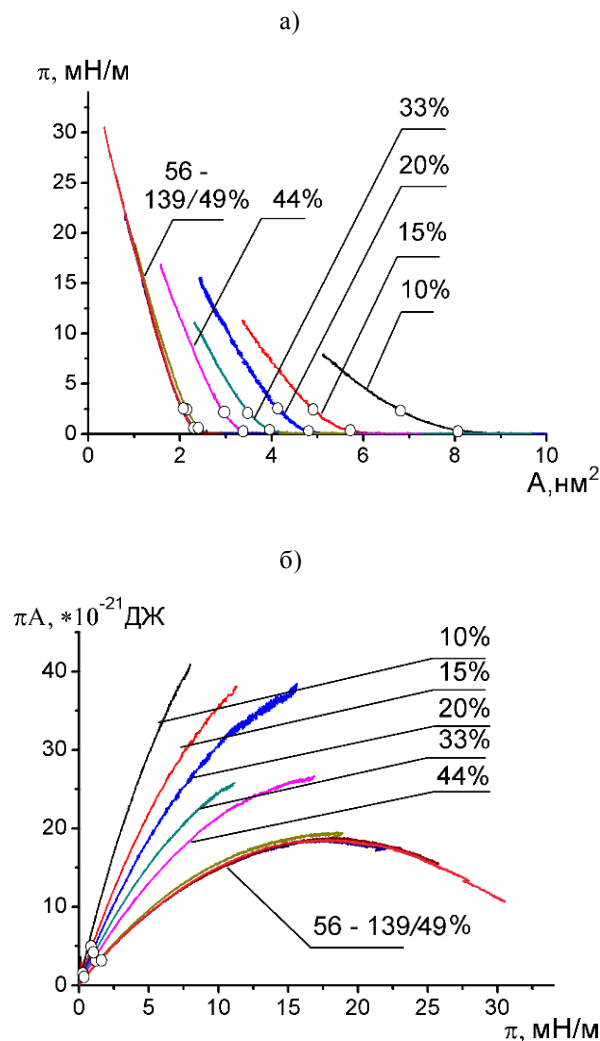
Количественный анализ изотерм сжатия, построенных в осях  $\pi$ - $A$  и  $\pi A$ - $\pi$  (Рисунок 2), показывает, что в исследованном диапазоне исходных степеней покрытия поверхности воды (ISDC,  $c_{face}/c_{edge}$  от 10/3.4 до 139/49%) формируются три типа стабильных монослоев: face-on, edge-on1 и edge-on2. Основные характеристики плавающих слоев ZnSPPz представлены в Таблице 1.

Установлено, что при малых исходных степенях покрытия поверхности ( $c_{face}$  до 15 %) формируется face-on тип монослоев (с расположением молекул вдоль поверхности воды) с конденсированными наноструктурами (NS). Эти монослои характеризуются большим агрегационным числом ( $n=27$ ) и малым содержанием воды как в NSs, так и между ними – 38 % от  $A_{mol}$  и 0.7 нм<sup>2</sup> на молекулу ZnSPPz, соответственно ( $c_{face}=15\%$ ). Было также установлено, что для данного соединения характерно образование edge-on монослоев двух различных типов. В диапазоне исходных степеней покрытия  $c_{face}$  от 20 до 44% формируются edge-on1, в диапазоне  $c_{face}$  от 33 до 139% формируется edge-on2 монослои, для которых характерно неизменность площади, приходящейся на молекулу ( $A_{mol} = 2.2$  нм<sup>2</sup>).



**Рисунок 1.** Модель молекулы окта-*трет*-бутилсульфанилтетрапирролинпорфирина цинка (ZnSPPz).

При значениях исходных степеней покрытия поверхности –  $c_{face}$  от 20 до 44 % в области малых давлений формируются стабильные edge-on монослои (плоскость молекулы расположена под углом к поверхности воды). Минимальный угол наклона ( $\psi_{min}$ ) молекул ZnSPPz в стеках варьируется от  $14^\circ$  до  $29^\circ$ , число молекул в  $M_{edge}$  наноструктурах – от 32 до 123, содержание воды между ними от 0.55 до 0.12 нм<sup>2</sup>, сжимаемость слоя – от 31 до 100 м/Н.



**Рисунок 2.**  $\pi$ - $A$  (а) и  $\pi A$ - $\pi$  (б) – изотермы ZnSPPz, полученные при различных исходных степенях покрытия поверхности (ISCD): 10/3.4; 15/5; 20/7; 33/11; 44/15; 56/19; 77/26; 110/38; 139/49% ( $C = 1.7 \cdot 10^{-4}$  М). Точками показаны границы участков, соответствующих стабильным состояниям слоя.

Полученные результаты позволяют построить зависимости основных характеристик слоя от исходной степени покрытия поверхности и представить модель монослоя ZnSPPz с face-on и edge-on NS, сформированных из раствора в толуоле (Рисунок 3).

**Таблица 1.** Характеристики плавающих слоев ZnSPPz, полученных при различных исходных степенях покрытия поверхности.

$C_{\text{face/Cedge}}$ , %	Nano-structure type	$(C_{\text{i-face-Cf-face}})$ , % [C <sub>i-NS</sub> ]	$\pi_i - \pi_f$ , mN m <sup>-1</sup>	$A_{\text{mol}}$ , nm <sup>2</sup>	n	$D_{\text{NS}}$ ( $S_{\text{NS}}$ ), nm (nm <sup>2</sup> )	$\psi_{\text{min}}$ , °	$W_{\text{in-M}}/A_{\text{mol}}$ , %	$W_{\text{inter-M}}$ , nm <sup>2</sup>	r, nm	$d_i$ , nm	B, m N <sup>-1</sup>
10/3.4	Mono face	38-45 [86]	0.17-1.52	7.3	16	12 (114)	0	56	1.2	1.0	0.9	99
15/5	Mono face	54-62 [88]	0.19-1.52	5.2	27	13 (140)	0	38	0.7	0.55	0.9	87
20/7	Mono сухие face	65-74 [89]	0.19-1.84	4.3	32	13 (139)	0	0	0.55	-	0.8	72
33/11	Mono edge1	76-88 [87]	0.19-1.56	3.6	37	13 (137)	17	70*	0.5	-	0.93	100
44/15	Mono edge1	93-107 [89]	0.18-1.84	3.0	42	13 (128)	21	64*	0.4	-	0.77	75
56/19	Mono edge2	128-147 [89]	0.17-2.2	2.2	49	14 (85)	29	50*	0.27	-	0.6	63
77/26	Mono edge2	130-146 [90]	0.17-1.4	2.2	76	15 (168)	29	50*	0.25	-	0.8	87
110/38	Mono edge2	136-146 [93]	0.19-1.35	2.2	106	17 (232)	29	50*	0.17	-	0.65	62
139/49	Mono edge2	139-146 [95]	0.19-1.73	2.2	123	18 (267)	29	50*	0.12	-	0.5	31

\* количество воды в наноструктурах (NS), рассчитанное из предположения вертикального расположения молекул в стеках.  $C_{\text{face/Cedge}}$  face-on и edge-on – исходные степени покрытия поверхности;  $C_{\text{i(face,edge)}}$  и  $C_{\text{f(face,edge)}}$  – текущие степени покрытия поверхности в точках начала и конца стабильного состояния, соответственно;  $C_{\text{i-aggr}}$  – степень покрытия поверхности наноструктурами (NS) в начальной точке стабильного состояния;  $\pi_i - \pi_f$  – интервал давлений, в котором существует стабильное состояние;  $A_{\text{mol}}$  – площадь, приходящаяся на молекулу в наноструктуре; n – агрегационное число;  $D_{\text{NS}}$  и  $S_{\text{NS}}$  – диаметр и площадь наноструктур;  $\psi_{\text{min}}$  – минимальный угол наклона молекул в стеках («сухие» наноструктуры);  $W_{\text{in-M}}$  и  $W_{\text{inter-M}}$  – содержание воды в NS и между ними (на одну молекулу) в начальной точке стабильного состояния; r – среднее расстояние между молекулами в NS;  $d_i$  – расстояние между наноструктурами в точке начала стабильного состояния; B – сжимаемость слоя.

Анализ зависимостей площади, приходящейся на молекулу в наноструктурах, агрегационного числа, исходной степени покрытия поверхности NSs и других (Рисунок 3), дает следующие соотношения для face-on монослоев:  $n = 0.45 + 1.5 \times c_{\text{face}}$  (1),  $D_{\text{NS}} \text{ const} = 12.5 \text{ (nm)}$  (2),  $c_{\text{i-NS}} \text{ const} = 89\%$  (3),  $W_{\text{in-M}}/A_{\text{mol}} = (73.7 - 2.1 \times c_{\text{face}})$ , % (4). Для edge-on монослоев 2-го типа:  $A_{\text{mol}} \text{ const} = 2.2 \text{ (nm}^2\text{)}$  (5),  $n = 0.95 c_{\text{face}} - 2$  (6),  $D_{\text{aggr}} = 8.4 - 0.07 \times c_{\text{face}} \text{ (nm)}$  (7),  $W_{\text{in-M}}/A_{\text{mol}} \text{ const} = 50\%$  (8),  $c_{\text{i-NS}} \text{ const} = 89\%$  (9). Эти уравнения вместе с основным уравнением состояния слоя  $\pi(A - A_{\text{mol}}) = kT/n$  составляют модель монослоя ZnSPPz.

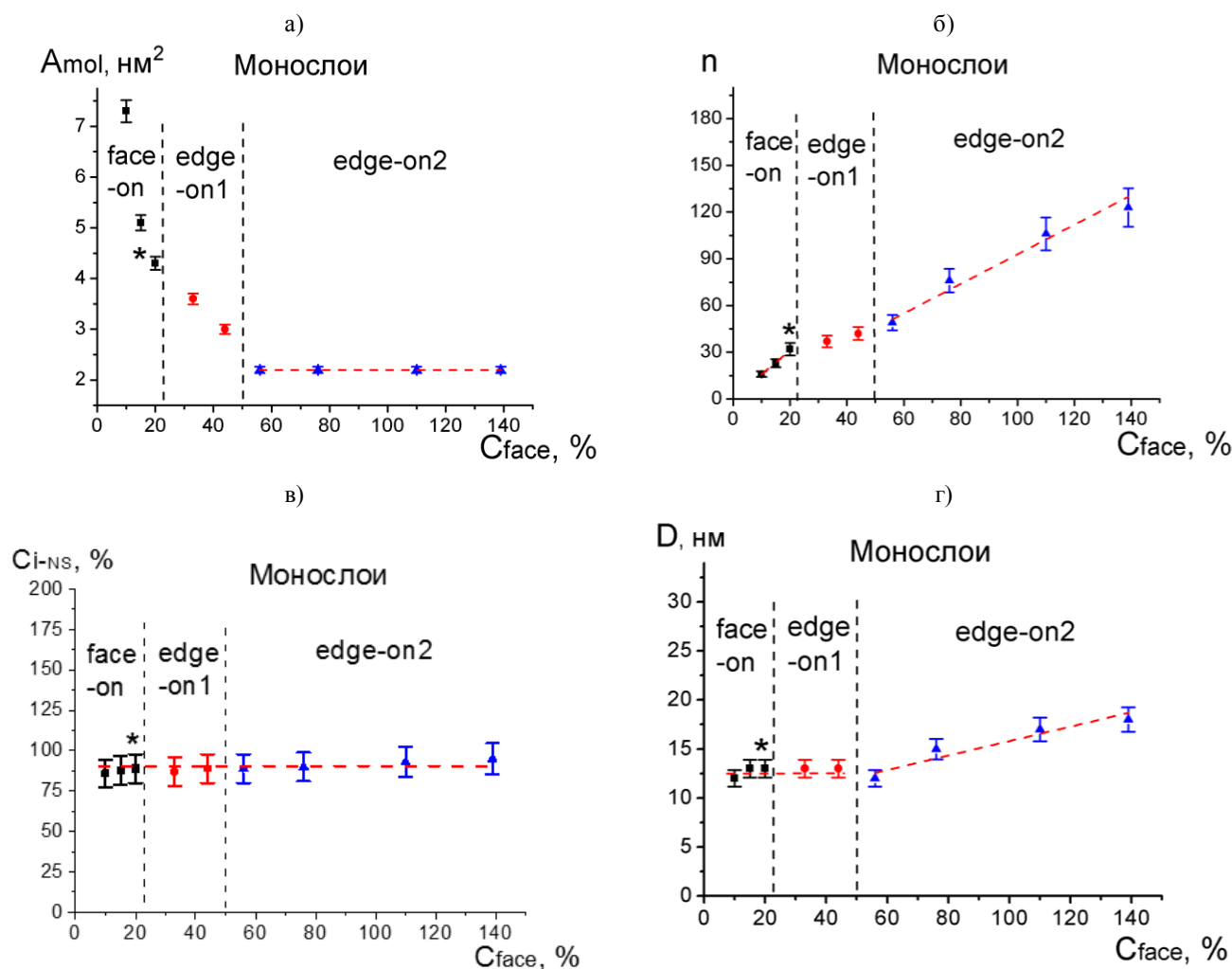
В face-on монослоях размер сформированных наноструктур не меняется при увеличении исходной степени покрытия поверхности. При этом плотность их растет, но растет и число молекул в них (Рисунок 3б,г). При  $c_{\text{face}} = 20\%$ , формируются «сухие» face-on наноструктуры, что говорит о том, что данная величина исходной степени покрытия поверхности находится около границы областей между face-on и edge-on NS. Значение границы между этими областями, с учетом погрешности по  $c_{\text{face}}$  (3%), составляет 19.4%. Это позволяет рассчитать константы, характеризующие такие

монослои и независимые от условия их формирования: максимальное значения агрегационного числа и процентного содержания воды в NS составляют  $n_{\text{max}} = 32$  и  $(W_{\text{in-M}}/A_{\text{mol}})_{\text{max}} = 32\%$ .

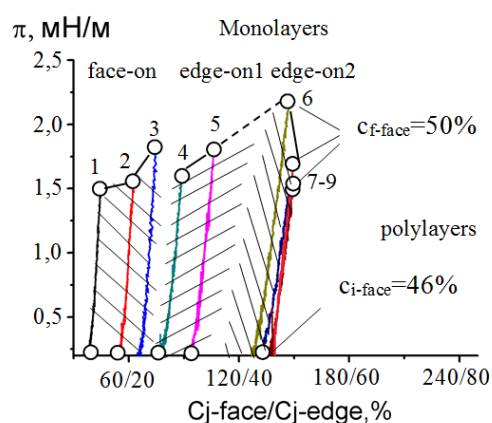
Характерной особенностью edge-on наноструктур 2-типа является постоянная величина  $A_{\text{mol}} = 2.2 \text{ nm}^2$ . То есть плотность сформированных NS не меняется при увеличении исходной степени покрытия поверхности во всем диапазоне ISDC. При этом увеличивается число молекул в них (Рисунок 3а,б). Отметим, что для данного соединения диаметр формируемых на поверхности воды face-on и edge-on1 наноструктур не зависит от исходной степени покрытия поверхности молекулами ( $D_{\text{NS}} \text{ const} = 12.5 \text{ nm}$ ). Степень же покрытия поверхности наноструктурами в начале стабильного монослоя (плотность монослоя) одинакова для всех типов монослоев ( $c_{\text{i-NS}} = 89\%$ ).

На Рисунке 4 представлена диаграмма, показывающая области формирования стабильных face-on и edge-on M-монослоев.

Схемы, иллюстрирующие фрагменты и основные характеристики монослоя «сухих» face-on ( $c_{\text{face}} = 20\%$ ) и edge-on2 ( $c_{\text{face}} = 77\%$ ) наноструктур показаны на Рисунке 5.



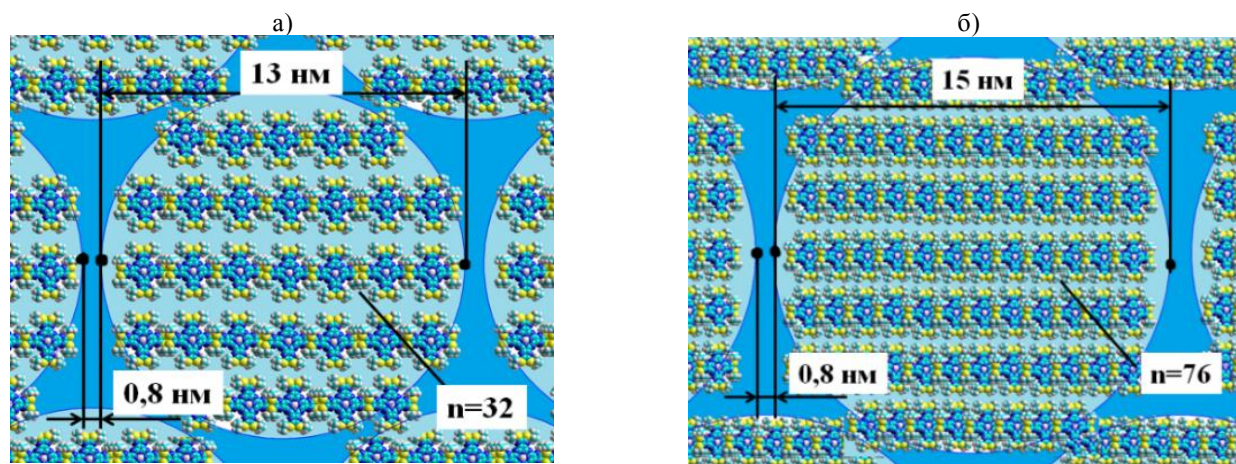
**Рисунок 3.** Зависимости (а) площади, приходящейся на молекулу в М-наноструктурах ZnSPPz; (б) числа молекул в NS,  $n$ ; (в) степени покрытия наноструктурами в начальной точке стабильного монослоя,  $C_{i-NS}$  и (г) диаметра наноструктур,  $D_{NS}$  от исходной степени покрытия поверхности.



**Рисунок 4.** Диаграмма состояния стабильных плавающих М-монослоев ZnSPPz; штриховками показаны области формирования монослоев различного типа. ISCD для изотерм 1-9: 10/3.4; 15/5; 20/7; 33/11; 44/15; 56/19; 77/26; 110/38; 139/49%,  $C = 1.7 \cdot 10^{-4} \text{M}$ .

Чем определяется такая стабильность формируемых в монослоях наноструктур ZnSPPz и почему сам монослой стабилен до очень большой исходной степени покрытия поверхности и не формирует 3D наноструктуры (полислои) даже при  $c_{\text{face}} = 139\%$ ? Для ответа на этот вопрос из сформированных на границе раздела вода-воздух наноструктур были получены тонкие пленки ZnSPPz на твердых подложках. При давлении, близком к концу определенной границы существования монослоя, движение барьеров останавливалось, и осуществлялся последовательный перенос слоев на подложку методом Ленгмюра-Шефера (ЛШ). В качестве твердой подложки использовалось кварцевое стекло. Подложка медленно опускалась, касаясь поверхности полученного слоя, и также медленно поднималась. Данная процедура повторялась некоторое количество раз, в зависимости от того сколько требовалось получить слоев. Условия, при которых формировались пленки, представлены в Таблице 2 и на Рисунке 6.



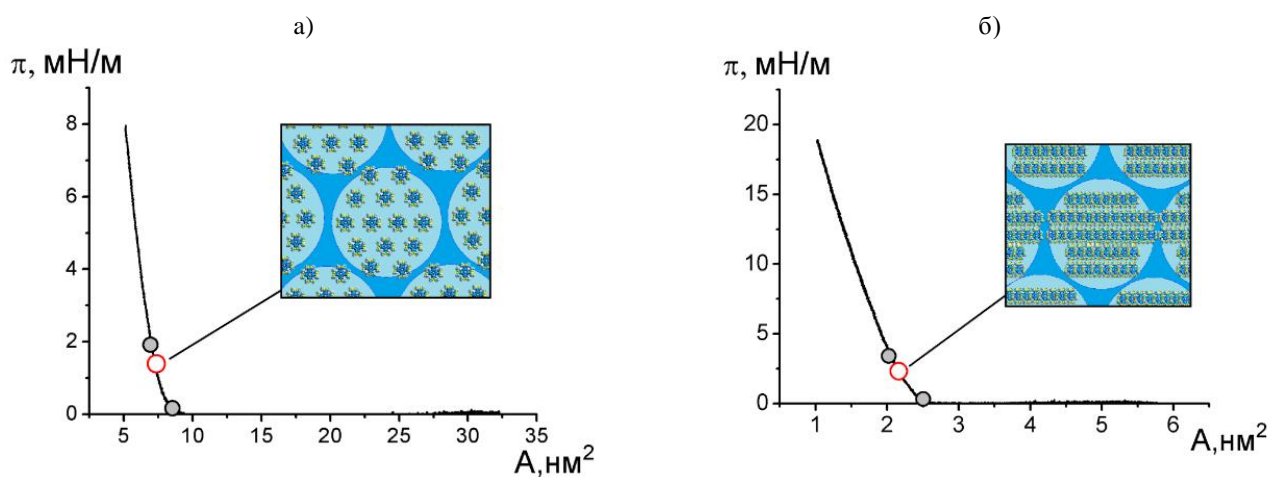


**Рисунок 5.** Схемы, иллюстрирующие модель структуры и основные структурные характеристики (а) «сухих» face-on ( $c_{\text{face}} = 20\%$ ) и (б) edge-on2 ( $c_{\text{face}} = 77\%$ ) монослоев ZnSPPz.

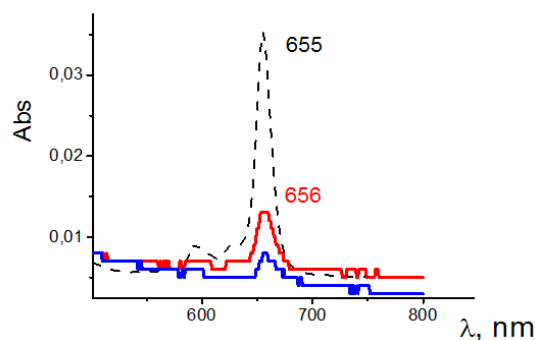
**Таблица 2.\*** Характеристики плавающих слоев ZnSPPz, полученных при различных исходных степенях покрытия поверхности.

$c_{\text{face}}/c_{\text{edge}}$ , %	Состояние слоя	$c_{\text{i-face}}-c_{\text{f-face}}$ ( $c_{\text{i-edge}}-c_{\text{f-edge}}$ ), % (( $\Delta c_{\text{j-face}}$ )) [ $c_{\text{i-NS}}$ ]	$\pi_i-\pi_f$ , ( $\Delta\pi$ ), $\text{mN m}^{-1}$	$A_{\text{mol}}$ , $\text{nm}^2$	$n$	$D_{\text{NS}}$ ( $S_{\text{NS}}$ ), $\text{nm}$ ( $\text{nm}^2$ )	$\psi_{\text{min}}$ , °	$W_{\text{in-M}}/A_{\text{mol}}$ , %	$W_{\text{inter-M}}$ , $\text{nm}^2$	$r$ , $\text{nm}$	$d_i$ , $\text{nm}$	$B$ , $\text{m N}^{-1}$
10/3.4	Mono face	38-45 (13-15) ((7)) [86]	0.17-1.52 (1.35)	7.3	16	12 (114)	0	56	1.2	1.0	0.9	99
56/19.2	Mono edge2	128-147 (44-51) ((19)) [89]	0.17-2.2 (2.03)	2.2	49	14 (85)	29	50*	0.27	-	0.6	63

\*см. комментарий к Таблице 1.



**Рисунок 6.** (а)  $\pi$ - $A$  изотерма ZnSPPz,  $c_{\text{face}}=10\%$ . (б)  $\pi$ - $A$  изотерма ZnSPPz,  $c_{\text{face}}=56\%$ . Белыми точками показано давление, при котором осуществлялся перенос. Серые точки – участок стабильного состояния слоя. На вставках – схемы, иллюстрирующие фрагменты переносимого монослоя.



**Рисунок 7.** Спектры поглощения раствора ZnSPPz (черная линия), ЛШ пленки (33 слоя, синяя линия), полученной из face-on монослоев, и ЛШ пленки (22 слоя, красная линия) из edge-on монослоев.

Спектры поглощения ЛШ пленок ZnSPPz, полученных из face-on ( $c_{\text{face}}=10\%$ ) и edge-on ( $c_{\text{face}}=56\%$ ) плавающих монослоев, представлены на Рисунке 7.

Как видно из Рисунка 7, положение Q полосы в спектрах полученных перенесением на кварцевые подложки face-on и edge-on монослоев ZnSPPz, аналогично ее положению в спектре раствора ( $\lambda=655$  нм и 656 нм, соответственно). Причина – очень слабые межмолекулярные взаимодействия. Отметим, что это первое соединение порфиринового типа, из огромного количества разных соединений, исследованных нами ранее, которое ведет себя подобным образом. Даже при обычных ван-дер-ваальсовых межмолекулярных взаимодействиях спектр пленок подобных соединений демонстрирует батохромный сдвиг Q полосы на величину около трех-четырех нанометров. Исследованный же в данной работе окта-трет-бутилсульфанилтетрапиразинопорфиразинат цинка в пленке на твердой подложке формирует фактически ‘твердый раствор’. Ожидается, что и другие свойства таких пленок будут аналогичны свойствам соединения в растворе, что может быть преимуществом перед твердыми пленками, демонстрирующими неуправляемую агрегацию и, как следствие, потерю функциональных свойств соединения. Такое поведение исследованного порфиразина представляет интерес и для формирования с ним композитов, в которых необходимо обеспечить контакт компонентов на молекулярном уровне.

## Выводы

Получены наноструктурированные плавающие монослои окта-трет-бутилсульфанилтетрапиразинопорфиразината цинка (ZnSPPz). Установлено, что для данного соединения характерно образование монослоев двух типов: face-on и edge-on. Определены количественные характеристики их структуры и свойств (размер формируемых в слое наноструктур, число молекул в них, расстояния между ними, содержание воды в них и воды между ними, сжимаемость, интервал существования по давлению и текущей степени покрытия поверхности). Определены границы существования М-монослоев различного типа. Установлены количественные зависимости основных параметров face-on и edge-

on монослоев от исходной степени покрытия поверхности. Построены модель, диаграмма состояния и схемы монослоев.

Формируемые монослои очень стабильны. Диаметр формируемых на поверхности воды face-on и edge-on наноструктур не зависит от условий формирования ( $D_{\text{NS const}}=12.5$  нм). Плотность же монослоя в начале стабильного состояния одинакова для всех типов монослоев ( $c_{i-\text{NS}}=89\%$ ).

Получены и исследованы методом электронной абсорбционной спектроскопии ЛШ пленки ZnSPPz. Показано, что пленки окта-трет-бутилсульфанилтетрапиразинопорфиразина цинка представляют собой ‘твердый раствор’.

Результаты представляют интерес для разработки и создания химических сенсоров и фотоактивных тонкопленочных наноматериалов.

**Благодарности.** Работа выполнена при поддержке Гранта РФФИ №20-12-00175, ИГХТУ (исследования) и Министерства науки и высшего образования РФ №FZZW-2020-0008 (синтез соединения).

## Список литературы

### References

- Bai C.L., Wang C. *Phil. Trans. R. Soc. A* **2013**, 371, 20130263.
- Yan H.-J., Liu J., Wang D., Wan L.-J. *Phil. Trans. R. Soc. A* **2013**, 371, 20120302.
- Maierova L.A., Kobayashi N., Zyablov S.V., Bykov V.A., Nesterov S.I., Kozlov A.V., Koifman O.I. *Langmuir* **2018**, 34, 9322–9329.
- Maierova L.A., Erokhina S.I., Pisani M., Barucca G., Marcaccio M., Koifman O.I., Salnikov D.S., Gromova O.A., Astolfi P., Ricci V., Erokhin V. *Colloids Surf. B* **2019**, 182, 110366.
- Maierova L.A. *D. Sci. Diss., Russia*. **2012**, 382 p.
- Rikhtegarana S., Katouzianbc I., Jafari S.M., Kiani H., Maierova L.A., Takbirgou H. *Food Structure* **2021**, 30, 100227.
- Rodriguez-Morgade M.S., Stuzhin P.A. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2004**, 8, 1129–1165.
- Montalban A.G., Baum S., Barret A.G.M. Hoffman B.M. *Dalton Trans.* **2003**, 2093–2102.
- Koifman O.I., Ageeva T.A., Beletskaya I.P., Averin A.D., Yakushev A.A. *et al. Macroheterocycles* **2020**, 13, 311–467.
- Novakova V., Donzello M.P., Ercolani C., Zimcik P., Stuzhin P.A. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, 361, 1–73.
- Algethami N., Sadeghi H., Sangtarash S., Lambert C. J. *Nano Lett.* **2018**, 18, 4482–4486.
- Bellamy-Carter A., Roche C., Anderson H.L., Saywell A. *Sci. Rep.* **2021**, 11, 20388.
- Wang D., Niu L., Qiao Z. Y., Cheng D. B., Wang J., Zhong Y. A. *CS Nano* **2018**, 12, 3796–3803.
- Stoffelen C., Huskens J. *Soft Small* **2016**, 12, 96–119.
- Weyandt E., Leanza L., Capelli R., Pavan G.M., Vantomme G., Meijer E.W. *Nat. Commun.* **2022**, 13, 248.
- Zhang N., Wang L., Wang H., Cao R., Wang J., Bai F., Fan H. *Nano Lett.* **2018**, 18, 560–566.
- Mattia E., Otto S. *Nature Nanotech.* **2015**, 10, 111–119.
- Ariga K., Nishikawa M., Mori T., Takeya J., Shrestha L.K., Hill J.P. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2019**, 20, 51–95.
- Webre W.A., Gobeze H. B., Shao S., Karr P.A., Ariga K., Hill J.P., D'Souza F. *Chem. Commun.* **2018**, 54, 1351–1354.

20. Oldacre A.N., Friedman A.E., Cook T.R. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1424–1427.
21. Brenner W., Ronson T. K., Nitschke J.R. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 75–78.
22. Ariga K., Mori T., Nakanishi W., Hill J.P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 23658–23676.
23. Ariga K., Tsai K.C., Shrestha L.K., Hsu S.H. *Mater. Chem. Front.* **2021**, *5*, 1018–1032.
24. Huang Z., Qin B., Chen L., Xu J.F., Faul C.F., Zhang X. *Macromol. Rapid Commun.* **2017**, *38*, 1700312–1700326.
25. Yang L., Tan X., Wang Z., Zhang X. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 7196–7239.
26. Shee N.K., Kim M.K., Kim H.J. *Nanomaterials* (Basel) **2020**, *10*, 2314–2329.
27. Huo Z., Badets V., Ibrahim H., Goldmann M., Xu H., Yi T. *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, 6636–6645.
28. Stulz E. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 823–831.
29. Rubia-Payá C., De Miguel G., Martín-Romero M.T., Giner-Casares J.J., Camacho L. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2015**, *225*, 134–145.
30. Yamamoto S., Nagatani H., Imura H. *Langmuir* **2017**, *33*, 10134–10142.
31. Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I. *Electrochim. Acta* **2020**, *342*, 136064.
32. Konev D., Devillers S., Lizgina K., Zyubina T., Zyubina A., Vorotyntsev M. *Electrochim. Acta* **2014**, *112*, 3–10.
33. Vorotyntsev M., Konev D., Devillers S. *Conference Proceedings: Organic and Hybrid Materials* **2013**, 12–15.
34. Shimakoshi H., Hisaeda Y. *Curr. Opin. Electrochem.* **2018**, *8*, 24–30.
35. Shahadat H.M., Younus H.A., Ahmad N., Zhang S., Zhuiykov S., Verpoort F. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 1968–1971.
36. Berezina N.M., Vu T.T., Kharitonova N.V., Maiorova L.A., Koifman O.I., Zyablov S.V. *Macroheterocycles* **2019**, *12*, 282–291.
37. Jung E., Shin H., Lee B.H., Efremov V., Lee S., Lee H.S. *Nat. Mater.* **2020**, *19*, 436–442.
38. Wang J., Dou S., Wang X. *Sci. Adv.* **2021**, *7*:eabf 3989.
39. Mon M., Bruno R., Ferrando-Soria J., Armentano D., Pardo E. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 4912–4947.
40. De-Jing Li, Qiao-hong Li, Zhi-Gang Gu, Jian Zhang. *Nano Lett.* **2021**, *21*, 10012–10018.
41. Valkova L.A., Glibin A.S., Koifman O.I. *Macroheterocycles* **2011**, *4*, 222–226.
42. Petrova M.V., Maiorova L.A., Gromova O.A., Bulkina T.A., Ageeva T.A., Koifman O.I. *Macroheterocycles* **2014**, *7*, 267–271.
43. Karlyuk M.V., Krygin Y.Y., Maiorova L.A., Ageeva T.A., Koifman O.I. *Russ. Chem. Bull.* **2013**, *62*(2), 471–479.
44. Vu T.T., Maiorova L.A., Berezina N.V., Koifman O.I. *Macroheterocycles* **2016**, *9*, 73–79.
45. Valkova L.A., Erokhin V.V., Glibin A.S., Koifman O.I. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2011**, *15*, 1044–1051.
46. Kharitonova N.V., Maiorova L.A., Koifman O.I. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2018**, *22*, 509–520.
47. Maiorova L.A., Koifman O.I., Burmistrov V.A., Kuvshinova S.A., Mamontov A.O. *Prot. Met. Phys. Chem.* **2015**, *51*, 85–92.
48. Valkova L.A., Shabyshev L.S., Feigin L.A., Akopova O.B. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. C* **1996**, *6*, 291–298.
49. Valkova L.A., Shabyshev L.S., Feigin L.A., Akopova O.B. *Izv. Akad. Nauk, Ser. Fiz.* **1997**, *61*, 631–636.
50. Pisani M., Maiorova L.A., Francescangeli O., Fokin D.S., Nikitin K.S., Burmistrov V.A., Kuvshinova S.A., Mengucci P., Koifman O.I. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2017**, *649*(1), 2–10.
51. Gromova O.A., Maiorova L.A., Salnikov D.S., Demidov V.I., Kalacheva A.G., Torshin I.Yu., Bogacheva T.E., Gromov A.N., Limanova O.A., Grishina T.R., Jafari S.M., Koifman O.I. *BioNanoSci.* **2022**, *12*, 74–82.
52. Donzello M.P., Viola E., Ercolani C., Fu Zh., Futur D., Kadish K.M. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12548–12559.
53. Skvortsov I.A., Zimcik P., Stuzhin P.A., Novakova V. *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 11090–11098.
54. Zimcik P., Miletin M., Musil Z., Kopecky K., Kubza L., Brault D. *J. Photochem. Photobiol., A* **2006**, *183*, 596–604.

Received 24.10.2022  
Accepted 07.11.2022