ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
ИВАНОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра
технологии пищевых продуктов и биотехнологии

КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

Тема: Синтез и спектропотенциометрическое исследование основных свойств 5,10,15,20-тетрафинил-21H,23H-порфина и 5,10,15,20-тетракис(4-сульфонатофенил)-21H,23H-порфина

Дипломник С.А. Шабунин

Руководитель В.Б. Шейнин

Соруководитель Т.Е. Никифорова

Зав. кафсдрой С.В. Макаров

г. Иваново, 2009 г.

СОДЕРЖАНИЕ:

ТИТУЛЬНЫЙ ЛИСТ 1

ЗАДАНИЕ 2

АННОТАЦИЯ 4

СОДЕРЖАНИЕ 5

ВВЕДЕНИЕ 7

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ 8

I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 9

I.1. Структурные формулы и номенклатура порфиринов 9

I.2. Кислотно-основные свойства порфиринов 11

I.2.1. Молекулярные параметры $H_3П^+$ и $H_4П^{2+}$ 11

I.2.2. Абсолютная основность порфиринов 12

I.2.3. Состояние порфиринов и их ионных форм в растворах 14

I.2.3.1. Молекулярная форма $H_2П$ 14

I.2.3.2. Катионы $H_3П^+$ 15

I.2.3.3. Катионы $H_4П^{2+}$ 15

I.2.4. Равновесия протонирования порфиринов в растворах 16

I.2.4.1. Влияние среды 19

I.2.4.2. Влияние заместителей 19

I.3. Цель работы 22

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 23

II.1. Синтез и подготовка исходных веществ 23

II.1.1. 5,10,15,20-тетрафенил-21H,23H-порфин $H_2P(ms\text{-}Ph)_4$ 23

II.1.2. Аммонийная соль 5,10,15,20-тетракис(4-сульфонатофенил)-21H,23H-порфина $H_2P[ms\text{-}Ph(4\text{-}SO_3^-)]_4$ 24

II.1.3. Буферные растворы. 26

II.1.4. Водные растворы NH_3, KNO_3, $HClO_4 \cdot 3.5\ H_2O$ и дистиллированная вода. 26

II.1.5. Ацетилцеллюлозные пленки допированные порфиринами 26

II.2. Приборы и оборудование 27

II.2.1. Спектропотенциометр 27
II.2.2. Спектропотенциометрическая ячейка 28
II.2.3. Элемент для измерения pH 28
II.3. Измерения 30
II.3.1. Градуировка элемента для измерения pH водных растворов 30
II.3.2. Спектропотенциометрический эксперимент 31
II.4. Теоретическое исследование нединамических молекулярных параметров порфиринов и их ионных форм методами компьютерной химии. 32
III. РЕЗУЛЬТАТЫ 33
III.1. Геометрическое строение H_2P, H_3P+, H_4P^{++}, $H_2P(ms\text{-}Ph)_4$, $H_3P(ms\text{-}Ph)_4^+$, $H_4P(ms\text{-}Ph)_4^{++}$, $H_2P[ms\text{-}Ph(4\text{-}SO_3^-)]_4$, $H_3P[ms\text{-}Ph(4\text{-}SO_3^-)]_4^{++}$, $H_4P[ms\text{-}Ph(4\text{-}SO_3^-)]_4^{++}$ и $\{H_4P[ms\text{-}Ph(4\text{-}SO_3\text{-})]_4^{++}\}\cdot 2H_2O$ в рамках нединамической модели метода РМ3 33
III.2. Энтальпии $\Delta_{b1}H^o_{i(g)}$ и $\Delta_{b2}H^o_{i(g)}$ протонирования $H_2П$ и $H_3П^+$. Эффекты заместителей 34
III.3. Равновесия ступенчатого протонирования $H_2P[ms\text{-}Ph(4\text{-}SO_3^-)]_4$ в системе: $H_2P[ms\text{-}(4\text{-}NH_4O_3SPh)]_{4(P\text{-}P)}$ – $HClO_4$ / NH_3 – H_2O 36
III.4. Спектропотенциометрическое исследование pH-зависимости электронных спектров поглощения в гетерогенных порфиринсодержащих системах при 298 К. 44
III.4.1. Система {АЦ пленка с $H_2P[ms\text{-}(4\text{-}NH_4O_3SPh)]_4\}_{(ТВ)}$ – $HClO_4$ / NH_3 – H_2O . 44
III.4.2. Система АЦ пленка с $H_2P(ms\text{-}Ph)_{4\,(ТВ)}$ – $HClO_4$ / NH_3 – H_2O 46
III.4.3. Система {пленка из $H_2P(ms\text{-}Ph)_4\cdot CHCl_3\}_{(ТВ)}$ – $HClO_4$ – H_2O 47
IV. ВЫВОДЫ 49
V. СПИСКОК ЛИТЕРАТУРЫ 51