ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ХИМИИ РАСТВОРОВ ИМ. Г.А. КРЕСТОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Шабунин Сергей Александрович

# МЕХАНИЗМ САМОСБОРКИ ОДНОСЛОЙНЫХ НАНОТРУБОК НА ОСНОВЕ ЦВИТТЕР-ИОНОВ 5,10,15,20-ТЕТРАКИС(4'-СУЛЬФОФЕНИЛ)ПОРФИНА

02.00.04 – физическая химия

Диссератция на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
к. х. н, ст. науч. сотр.
Шейнин Владимир Борисович

**ИВАНОВО - 2014**

**СОДЕРЖАНИЕ**

**Список основных условных сокращений и обозначений** 5

**ВВЕДЕНИЕ** 10

**1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР** 19

**1.1**. **Структурные формулы и номенклатура порфиринов** 19

**1.2**. **Особенности равновесий протонирования порфиринов в растворах** 21
**1.2**.1. Порфириновая платформа $H_2P$ как поливалентный амфолит 21
**1.2**.2. Молекулярное строение $P^{2-}$, $HP^-$, $H_2P$, $H_3P^+$ и $H_4P^{2+}$ 22
**1.2**.2.1. $H_2P$, $HP^-$ и $H_3P^+$ 22
**1.2**.2.2. $P^{2-}$, $(Kt^+)_2P^{2-}$ 23
**1.2**.2.3. $H_4P^{2+}$ 24
**1.2**.2.4. Протонное сродство 24
**1.2**.3. $H_4P^{2+}$ как анион-молекулярный рецептор 25
**1.2**.3.1.Механизм связывания "гостей" 25
**1.2**.3.2. Кулоновское связывание 25
**1.2**.3.3. Водородное связывание 26
**1.2**.3.4. Строение анион-молекулярных комплексов $H_4P^{2+}$ 26
**1.2**.3.4.1. По данным РСА 26
**1.2**.3.4.2. По данным компьютерной химии 28
**1.2**.3.5. Особенности равновесий протонирования $H_2P$ в растворах 30
**1.2**.3.5.1. Общая схема 30
**1.2**.3.5.2. Ступенчатое протонирование $H_2P$ с образованием $H_3P^+$ и сольвато-комплексов $H_4P^{2+}(S)_2$ 32
**1.2**.3.5.3. Эффекты среды 35
**1.2**.3.5.4. Эффекты заместителей 36
**1.2**.3.6. Распознавание молекул 39
**1.2**.3.7. Распознавание анионов 41
**1.2**.3.8 Самосборка супрамолекулярных полимеров (J-агрегатов) из цвиттер-ионов типа $H_4P^{2+}(PhXO^-)_2$ 42
***Заключение по разделу 1.2*** 44

**1.3**.**Самособирающиеся ОСПНТ на основе цвиттер-ионов $H_4P^{2+}(PhSO_3^-)_4$.** 45
**1.3**.1 Тектон 46
**1.3**.2.Свойства ОСПНТ 48
**1.3**.3.Модель Гандини 52
**1.3**.4.Модели тождественные однослойным углеродным трубкам 53
**1.3**.5.Спиральная модель Шорт 55
***Заключение по разделу 1.3*** 57

**2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ** 59

**2.1**. **Исходные вещества и реактивы** 59
**2.1**.1. Коммерческие продукты 59
**2.1**.2. 5,10,15,20-тетрафенилпорфин (**$H_2$P**$(Ph)_4$) 59
**2.1.**3. Тетрагидрат аммонийной соли 5,10,15,20-тетракис(4'-сульфонатофенил)порфина ([**$H_2$P**$(PhSO_3NH_4)_4$]$(H_2O)_2$) 60

**2.2. Приборы и оборудование** 62
**2.2.**1. Спектропотенциометрическая установка 62
**2.2.**2. Спектропотенциометрическая ячейка 63
**2.2.**3. Установка для кинетических измерений 64

**2.3. Измерения** 65
**2.3.**1. Градуировка стеклянного pH электрода 65
**2.3.**2. Измерение pH в метаноле 65
**2.3.**3. Спектропотенциометрическое исследование зависимости электронных спектров поглощения порфиринов от pH растворов при 298 К. 65
**2.3.**4. Спектропотенциометрическое исследование кинетики образования ОСПНТ 66
**2.3.**5. Спектропотенциометрическое исследование кинетики разрушения ОСПНТ 66

**2.4. Вычисления** 67
**2.4.**1. Исследование молекулярных параметров методами компьютерной химии 67
**2.4.**2. Расчет спектропотенциометрических констант равновесий протонирования порфиринов 67

**3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ** 68

**3.1. Исследование причин синхронного дипротонирования $H_2P(PhSO_3^-)_4$ в воде** 68
**3.1.**1. Объекты и методы 68
**3.1.**2. Общие закономерности 69
**3.1.**3. Равновесия дипротонирования **$H_2$Por**, **$H_2$P**$(Ph)_4$ и **$H_2$P**$(PhSO_3^-)_4$ в метаноле 71
**3.1.**3.1. **$H_2$Por** 71
**3.1.**3.2. **$H_2$P**$(Ph)_4$ 73
**3.1.**3.3. **$H_2$P**$(PhSO_3^-)_4$ 76
**3.1.**4. Равновесия дипротонирования **$H_2$P**$(PhSO_3^-)_4$ в воде 78
**3.1.**5. Эффекты среды, обусловленные образованием сольватокомплексов 81
**3.1.**6. Эффекты заместителей 86
***Заключение по разделу 3.1*** 87

**3.2. Исследование кинетики pH-зависимой самосборки и разрушения ОСПНТ в воде** 88
**3.2.**1. Оптический отклик самосборки 88
**3.2.**2. Растворимость ОСПНТ 89
**3.2.**3. Кинетика самосборки ОСПНТ 90
**3.2.**4. Кинетика разрушения ОСПНТ 97
***Заключение по разделу 3.2*** 100

**3.3. Исследование механизма самосборки ОСПНТ методом** DFT/B3LYP(3-21G**) 100
**3.3.**1. Молекулярное строение цвиттер-иона $\mathbf{H_4P}^{2+}(PhSO_3^-)_4$ 100
**3.3.**1.1. Дипротонированная порфириновая платформа $\mathbf{H_4P}^{2+}$ 101
**3.3.**1.2. Связывающие сайты $\mathbf{H_4P}^{2+}(PhSO_3^-)_4$ 102
**3.3.**2.Молекулярное строение аквакомплексов $[\mathbf{H_4P}^{2+}(PhSO_3^-)_4](H_2O)$ и $[\mathbf{H_4P}^{2+}(PhSO_3^-)_4](H_2O)_2$ 105
***Заключение по разделам 3.3.1 и 3.3.2*** 109
**3.3.**3. Цвиттер-ион $\mathbf{H_4P}^{2+}(PhSO_3^-)_4$ как тектон самосборки J-агрегатов 110
**3.3.**4. Механизм самосборки линейного J-агрегата $(\mathbf{T}^{2-})_n(H_2O)_2$. 113
**3.3.**4.1. Общие принципы. 113
**3.3.**4.2. Первый шаг. Самосборка J-димера $(\mathbf{T}^{2-})_2(H_2O)_2$. 115
**3.3.**4.2.1. Образование пустого сайта в мономере $\mathbf{T}^{2-}(H_2O)_2$ 115
**3.3.**4.2.2. Образование димера "плоскость-торец" 116
**3.3.**4.2.3. Образование пустого сайта в гостевом тектоне димера «плоскость торец» $(\mathbf{T}^{2-})_2(H_2O)_3$ 119
**3.3.**4.2.4. Образование J-димера $(\mathbf{T}^{2-})_2(H_2O)_2$ 119
**3.3.**4.3. Типовой шаг самосборки линейного J-агрегата $(\mathbf{T}^{2-})_2(H_2O)_2$ 123
**3.3.**5. Формирование J-спирали и ОСПНТ 127
**3.3.**6. Спиральная модель ОСПНТ 133
**3.3.**7. Механизм самосборки хиральной ОСПНТ 136
***Заключение по разделу 3.3*** 136

**ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ** 139

**СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ** 141