Министерство образования и науки Российской Федерации
Ивановский государственный химико-технологический университет
Факультет Фундаментальной и Прикладной Химии

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

На тему:

Исследование p*H*-управляемых порфириниевых рецепторов на анионы галогенов

Студент _____Раткова Е.Л._____
Ф.И.О., подпись

Научный руководитель ____к.х.н., вед.н.с. Шейнин В.Б._____
Ф.И.О., подпись

Декан ИО ВХК РАН ____проф. Лефедова О.В._____
Ф.И.О., подпись

Иваново 2009

СОДЕРЖАНИЕ

Перечень используемых обозначений и сокращений 4

1. Введение **7**

2. Литературный обзор **12**
2.1. Строение протонированных форм порфиринов по данным метода РСА 12
2.2. Компьютерная химия порфиринов 14
2.2.1. Обзор существующих методов расчета 14
2.2.2. Расчет молекулярных параметров порфиринов методом DFT 16
2.2.3. Применение метода ММХ к расчету комплексов H_3P^+ и H_4P^{2+} с молекулами H_2O, CH_3CN и $(CH_3)_2SO$ 18
2.3. Протолитические и ион-молекулярные равновесия с участием порфиринов 19
2.3.1. Экспериментальные методы исследования 19
2.3.2. Анализ экспериментальных работ по рецепторным свойствам $H_4П^{2+}$ 20
2.4. Выводы 21
2.5. Цели настоящей работы 22

3. Экспериментальная часть **23**
3.1. Методы компьютерного моделирования 23
3.2. Реагенты 23
3.3. Измерения 24
3.3.1. Градуировка pH-измерительного элемента (3.4) в AN 26
3.4. Вычисления 27

4. Теоретический анализ тетрапиррольных рецепторных платформ **29**
4.1. Порфин 29
4.2. Тетрабензопорфирин 30
4.3. Порфиразин 30
4.4. Третбутилфталоцианин 31
4.5. Результаты и выводы 31

5. Экспериментальный выбор тетрапиррольной платформы для порфириниевого рецептора $H_4П^{2+}$ **33**
5.1. Порфин 33
5.2. Тетрабензопорфирин 36
5.3. Порфиразин 38
5.4. Третбутилфталоцианин 40
5.5. Результаты и выводы 42

6. Теоретическое исследование молекулярных параметров комплексов порфириниевых рецепторов **44**
6.1. Кулоновское взаимодействие 45
6.2. Водородное связывание. Анализ геометрической комплементарности рецептора и субстрата 47
6.3. Тепловые эффекты образования галоидных комплексов в изолированном состоянии (гипотетическая идеальная газовая фаза) 49
6.4. Бромидные комплексы тетрабензопорфириниевого катиона 50
6.5. Результаты и выводы 51

7. Спектропотенциометрическое исследование связывания бромид-анионов pH-управляемым порфириниевым рецептором в AN S **53**
7.1. Равновесия p*H*-активации порфириниевого рецептора в AN 53
7.2. Равновесия образования комплексов $H_4ЕП^{2+}$ с анионами Br^- в AN 55
7.3. Корреляция термодинамических параметров анионного связывания в газовой фазе (7.13) и в растворной фазе (7.14) 58
7.4. Анионные комплексы других порфириновых платформ 60
7.5. Результаты и выводы 61

8. Оптохемосенсорные свойства порфириниевых рецепторов **63**
8.1. Принципы работы и устройство хемосенсоров 63
8.2. Молекулярные оптохемосенсоры на основе порфиринов 63
8.2.1. Чувствительность и предел обнаружения 64
8.2.2. Селективность 68
8.3. Результаты и выводы 69

9. Концепция многоцентрового связывания **71**
9.1. Супрамолекулярные принцины 71
9.2. Исследование равновесие протонирования порфирина-«скорпиона» и его предшественников в системе (3.1) 72
9.2.1. $H_2P(\mu s\text{-}Ph(OH))$ 73
9.2.2. $H_2P(\mu s\text{-}Ph(OMe))$ 75
9.2.3. Порфирин-«скорпион» 77
9.2.4. Дипорфирин с полиэтиленоксидным спейсером 81
9.3. Результаты и выводы 84

10. Выводы **86**
11. Список литературы **88**

Приложения 91