Министерство образования и науки Российской Федерации
Ивановский государственный химико-технологический университет
Органический факультет

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

На тему:

"Исследование физико-химических свойств порфирин-допированных полимеров на основе эфиров целлюлозы"

Студент _____Волкова М.П._____
Ф.И.О., подпись

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

Научный руководитель ____к.х.н., доцетн. Агеева Т.А._____
Ф.И.О., подпись

Декан_____
Ф.И.О., подпись

Иваново 2010

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ВВЕДЕНИЕ

I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР **9**

I.1. Структурные формулы и номенклатура порфиринов 9

I.2. Кислотно-основные свойства порфиринов 10

I.2.1. Молекулярные параметры $H_3П^+$ и $H_4П^{2+}$ 10

I.2.2. Абсолютная основность порфиринов 12

I.2.3. Состояние порфиринов и их ионных форм в растворах 12

I.2.3.1. Молекулярная форма $H_2П$ 12

I.2.3.2. Монопротонированння форма $H_3П^+$ 13

I.2.3.3. Дипротонированная форма $H_4П^{2+}$ 14

I.2.4. Равновесия протонирования порфиринов в растворах 15

I.2.4.1. Влияние среды 17

I.2.4.2. Влияние заместителей 18

I.2.5. Особенности протонирования $H_2P(PhSO_3H)_4$ в воде 19

I.2.5.1. Протолитические равновесия 19

I.2.5.2. Самосборка H- и J-агрегатов 20

I.3. Строение и основные физико-химические свойства целлюлозы и ее ацетатов 22

I.3.1. Целлюлоза 22

I.3.2. Ацетаты целлюлозы 24

I.3.3. Надмолекулярная структура целлюлозы и ее ацетатов 25

I.4. Строение и основные физико-химические свойства хитина и хитозана 27

I.4.1. Молекулярная структура природных полисахаридов 27

I.4.2. Хитозан – pH-зависимый индуктор самосборки H- и J-агрегатов $H_2P(PhSO_3H)_4$ 30

I.6. Цель работы 33

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 34

II.1. Синтез и подготовка исходных веществ 34

II.1.1. 5,10,15,20-тетрафенил-21H,23H-порфин (H_2PPh_4) 34

II.1.2. Аммонийная соль 5,10,15,20-тетракис(4-сульфонатофенил) - 21H,23H-порфина ($H_2P(PhSO_3NH_4)_4$) 35

II.1.3. 5-(4-сульфофенил)-2,3,7,8,12,18-гексаметил-13,17-диэтил-21H,23H-порфин ($H_2П(PhSO_3H)$) и 5,15-бис(4-сульфофенил)-3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетраэтил-21H,23H-порфин ($H_2П(PhSO_3H)_2$) 37

II.1.4. Полимеры 37

II.1.5. Полимерные пленки допированные порфиринами 38

II.1.6. Буферные растворы 38

II.1.7. Другие реактивы и растворители 39

II.2. Приборы и оборудование 39

II.2.1. Спектропотенциометр 39

II.2.2. Спектропотенциометрическая ячейка 40

II.2.3. Элемент для измерения pH 40

II.3. Измерения 41

II.3.1.Градуировка элемента для измерения pH водных растворов 41

II.3.2. Спектропотенциометрический эксперимент 42

II.4. Теоретическое исследование молекулярных параметров порфиринов и их ионных форм методами компьютерной химии 43

III. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ 44

III.1. Теоретические расчеты молекулярных параметров молекул H_2P, H_2PPh_4, $H_2P(PhSO_3H)_4$, $H_2P(PhSO_3^-)_4$, их протонированных форм $H_3П^+$, $H_4П^{++}$ и аквакомплекса $(H_2O)_2{\cdot}H_4P^{2+}(PhSO_3^-)_4$ по данным PM3 44

III.1.1. Геометрическое строение 44

III.1.2. Энтальпии $\Delta_{b1}H^o_{i(g)}$ и $\Delta_{b2}H^o_{i(g)}$ протонирования $H_2П$ и $H_3П^+$. Эффекты заместителей 45

III.2. Оптический pH-отклик системы: $H_2P(PhSO_3NH_4)_4$–$HClO_4$– H_2O 47

III.3. Оптический pH-отклик $H_2P(PhSO_3H)_4$ в триацетилцеллюлозных пленках модифицированных хитозаном 52

III.3.1. Исходные компоненты 52

III.3.1.1. Растворы ТАЦ и ХЗ в МК 52

III.3.1.2. Раствор порфирина в МК 53

III.3.1.3. Двойной раствор $H_2P(PhSO_3H)_4$ и ТАЦ в муравьиной кислоте 55

III.3.1.4. Модельная система $H_2P(PhSO_3H)_4 – HClO_4 – EtOH$ 57

Выводы по главам III.3.1.3.-III.3.1.4. 58

III.3.2. Сухие пленки ТАЦ/ХЗ/ $H_2P(PhSO_3H)_4$ 58

III.3.3. Оптический pH-отклик пленок ТАЦ/ХЗ/$H_2P(PhSO_3H)_4$ в водных буферных растворах 66

III.3.3.1. Пленка ТАЦ/$H_2P(PhSO_3H)_4$ 66

III.3.3.2. Пленка ТАЦ/ХЗ(1%)/$H_2P(PhSO_3H)_4$ 69

III.3.3.3. Пленки ТАЦ/ХЗ(2-5%)/$H_2P(PhSO_3H)_4$ 72

III.3.3.4. Пленки ТАЦ/ХЗ(4.25%)/$H_2P(PhSO_3H)_4$ 72

III.3.3.4.1. Спектропотенциометрическое исследование pH-отклика пленки ТАЦ/ХЗ(4.25%)/$H_2P(PhSO_3H)_4$ в интервале pH 1.0 - 6.0 73

III.3.3.5. Пленка ТАЦ/ХЗ(10%)/$H_2P(PhSO_3H)_4$ 75

III.3.3.6. Пленки ТАЦ/ХЗ(20%, 30% и 100%)/$H_2P(PhSO_3H)_4$ 75

III.4. Оптический pH-отклик пленок ТАЦ/ХЗ(4.25%) допированных моносульфофенил и дисульфофенил производными октаал-килпорфина 75

III.4.1. Спектропотенциометрическое исследование pH-отклика пленки ТАЦ/ХЗ(4.25%)/$H_2П(PhSO_3H)_2$ в интервале pH 1.0 - 4.0 79

IV. ВЫВОДЫ 83

V. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 86

VI. ПРИЛОЖЕНИЕ 89-100