

*На правах рукописи*

**СТАРИКОВА**

**Анна Александровна**

**КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПАРА-, ОКТАМЕТИЛ-,  
ДОДЕКАМЕТИЛЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОВ И  
ФУНКЦИОНИРОВАНИЕ МЕМБРАН НА ИХ ОСНОВЕ**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Санкт-Петербург

2014

Работа выполнена в Санкт-Петербургском государственном университете.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
**Пендин Андрей Анатольевич**

Официальные оппоненты: доктор химических наук **Румянцев  
Алексей Вадимович**, доцент  
кафедры инженерной радиозэкологии  
и радиохимической технологии  
СПбГТИ (ТУ)

доктор биологических наук, кандидат  
химических наук **Суглобова Елена  
Дмитриевна**, профессор кафедры  
биологической химии, зав.  
лабораторией почечной  
недостаточности ПСПбГМУ им. акад.  
И.П. Павлова

Ведущая организация: Ивановский государственный  
химико-технологический университет

Защита диссертации состоится 23 октября 2014 г. в \_\_\_\_\_ часов на заседании диссертационного Совета Д-212.232.40 по защите докторских и кандидатских диссертаций при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 198004, Санкт-Петербург, Средний проспект В.О., д. 41/43, Большая химическая аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке им. А. М. Горького СПбГУ по адресу: Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2014г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук, доцент



Н. Г. Суходолов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Порфирины играют исключительную роль в природных биохимических, биофизических процессах; с их помощью осуществляются важнейшие биологические, фотохимические и ферментативные функции в живой природе. Уникальные свойства порфиринов заключаются, в том числе, в возможности модификации периферии и центра макроцикла путем введения различных заместителей, что позволяет устанавливать взаимосвязи между составом, строением и свойствами веществ.

Интерес к протонированным формам порфиринов усилился в начале 90-х годов и продолжается до настоящего времени, так как дикатионы порфиринов перспективны в качестве электродноактивных компонентов для создания анионселективных электродов; представляют собой полезные модели для изучения взаимосвязи особенностей неплоской структуры, пространственных искажений в макроцикле с кислотно-основными свойствами порфирина.

В последнее время потенциметрия с ионоселективными электродами становится важным аналитическим инструментом в фармацевтическом и клиническом анализах из-за наличия существенных преимуществ, таких как простота изготовления, низкая стоимость, быстрое время отклика, высокая чувствительность и селективность. Порфирины являются одними из перспективных электродноактивных веществ для потенциметрических датчиков из-за способности избирательно связывать анионы, формировать униполярную анионную проводимость мембран.

Все это объясняет важность изучения спектральных, электрохимических и координационных свойств подобных соединений.

Рассмотрение особенностей протолитического равновесия тетрафенилпорфиринов позволяет оценить их участие в тех или иных биологических процессах и рассмотреть возможность применения их, например, в качестве электродноактивных веществ для изготовления ионоселективных электродов. Поиск новых веществ для мембранных электродов и изучение различных факторов, влияющих на селективные свойства мембран являются весьма важными задачами для ионометрии, как раздела физической химии.

Одной из важных задач фармацевтического и клинического анализов является определение органических ионов, например, салицилат-иона, в связи с тем, что в последнее время возрастает неконтролируемый прием общедоступных лекарственных препаратов, обладающих антимикробным и анальгетическим действием. Например, широко используются аспирин (ацетилсалициловая кислота) и его производные, в результате гидролиза которых в организме образуется салицилат-ион, циркулирующий в крови в ионизированной форме и попадающий во все биологические жидкости. Необходимо контролировать уровень салицилат-иона в моче, плазме крови или в слюне пациентов, принимающих подобные медикаменты,

так как концентрация выше 2.2 ммоль/л является токсичной. В данной работе продемонстрирована возможность практического применения салицилат-селективного электрода с мембраной на основе *додекаметилзамещенного* тетрафенилпорфирина, способного работать в модельном растворе мочи в широком концентрационном интервале, при этом стандартный потенциал электрода остается неизменным в физиологическом интервале рН (5.0÷8.0).

**Цель работы** - получение образцов тетрафенилпорфиринов, доминирующих в форме дикатиона в широком интервале рН. Определение спектральных характеристик и особенностей кислотно-основных равновесий *пара*-, *октаметил*- и *додекаметилзамещенных* тетрафенилпорфиринов. Определение электрохимических характеристик электродов с жидкостным заполнением с мембранами на основе изучаемых тетрафенилпорфиринов, наиболее перспективных для создания анионселективных электродов. Выяснение закономерностей функционирования мембранных систем в различных по ионному составу водных растворах. Разработка на основе *додекаметилзамещенного* порфирина салицилат-селективного электрода, стандартный потенциал которого не зависит от рН среды. Оценка возможности работы такого электрода в модельном растворе мочи.

**Научная новизна.** Определение спектральных характеристик и особенностей процессов протолитических равновесий *октаметил*- и *додекаметилзамещенных* тетрафенилпорфиринов, являющихся малоизученными веществами. Такие соединения впервые используются в качестве электродноактивных компонентов для создания анионселективных электродов.

Разработка салицилат-селективного электрода, способного работать в модельном растворе мочи в широком концентрационном интервале; стандартный потенциал такого электрода остается неизменным при варьировании рН раствора; салицилатная функция сохраняется в интервале концентраций от 1.0 моль/л до  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л, при этом 300-кратный избыток хлорид-ионов не искажает салицилатную функцию. Основные электрохимические характеристики электрода сохраняются в течение 5 месяцев.

**Практическая значимость работы** состоит в разработке анионселективных электродов, способных функционировать с неизменным значением стандартного потенциала электрода в широком интервале рН, в том числе салицилат-селективного электрода, функционирующего в широком концентрационном интервале в модельном растворе мочи.

**Личный вклад автора.** Авторский вклад состоит в постановке основных задач, непосредственном выполнении экспериментальных исследований, в обработке полученных результатов, анализе и обобщении полученных данных и формулировке выводов. Автором адаптирована методика двухфазного спектрофотометрического титрования с потенциометрическим контролем рН равновесной водной фазы. На основе *додекаметилзамещенного* тетрафенилпорфирина разработан салицилат-

селективный электрод, способный работать в модельном растворе мочи без необходимости контроля pH.

**Достоверность научных результатов** определяется надежностью и апробированностью экспериментальных методик и использованием известных и широкоупотребляемых теоретических соотношений.

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 105 страницах и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальных результатов и их обсуждения, выводов, заключения и списка литературы. Работа содержит 78 рисунков, 14 таблиц в тексте, список литературы включает 91 наименование.

**На защиту выносятся следующие результаты и положения:**

1. Характеристики процессов протолитических равновесий *пара*-, *октаметил*- и *додекаметил*замещенных тетрафенилпорфиринов. Константы основности серии *пара*- и *октаметил*замещенных тетрафенилпорфиринов, области pH, в которых доминирует дикатионная форма изучаемых порфиринов. Способ учета влияния донорно-акцепторных заместителей в пара-положении фенильного фрагмента порфиринового кольца на основные свойства порфирина на примере *пара*замещенных тетрафенилпорфиринов.

2. Электрохимические характеристики электродов с мембранами на основе *пара*-, *октаметил*- и *додекаметил*замещенных тетрафенилпорфиринов: электропроводность, область и границы независимости потенциала электродов от pH водных растворов электролитов, характеристики потенциометрического отклика электродов, коэффициенты селективности, определенные методом БИП, время отклика, срок службы электродов.

3. Применение пленочного электрода с мембраной на основе *додекаметил*замещенного тетрафенилпорфирина для селективного определения салицилат-иона в модельном растворе мочи.

**Апробация работы.** Основные результаты работы были представлены и обсуждены на V Всероссийской конференции студентов и аспирантов с международным участием «Химия в современном мире» (Санкт-Петербург, Россия, 2011 г.), II молодежной школе-конференции «Физико-химические методы в химии координационных соединений» (Одесса, Украина, 2011 г.), VI конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения) (Иваново, Россия, 2011 г.), VI Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев – 2012» (Санкт-Петербург, Россия, 2012 г.), IV международной научно-практической конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (Плес, Россия, 2012 г.), IV Международной молодежной школе-конференции по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов (Туапсе, Россия, 2012 г.), XXV научной конференции «Современная химическая физика» (Туапсе, Россия, 2013 г.), VIII Всероссийской конференции с

международным участием молодых ученых по химии «Менделеев – 2014» (Санкт-Петербург, Россия, 2014 г.), Турнире инновационных проектов Менделеев-2014 (Санкт-Петербург, Россия, 2014 г.), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2014» (Москва, Россия, 2014 г.), XXXI Российском семинаре по химии порфиринов (Иваново, Россия, 2014г.)

### **Публикации.**

По теме диссертации опубликовано 2 статьи и 11 тезисов докладов.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

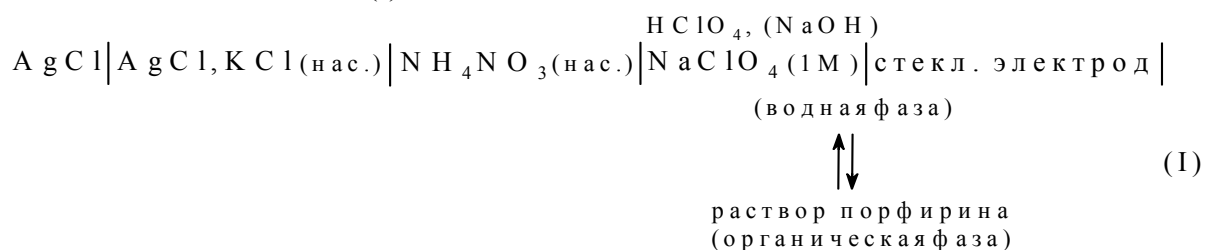
Обзор литературы состоит из трех глав. В первой главе представлены общие сведения о структуре, спектрофотометрических и кислотно-основных свойствах порфиринов, детально рассмотрено влияние заместителей на основные свойства порфирина. Во второй главе обсуждается общая теория мембранных потенциалов, а также применение порфиринов в ионометрии. Большое внимание уделено зависимости электрохимических характеристик мембран на основе порфиринов от различных факторов, таких как: природа растворителя-пластификатора, концентрации электродноактивного компонента в мембране, рН исследуемых водных растворов. В третьей главе рассмотрены способы контроля содержания салицилат-иона в водных растворах.

В качестве объектов исследования были выбраны синтезированные в лаборатории растворов электролитов СПбГУ *пара*замещенные тетрафенилпорфирины:  $H_2TPP(p-OC_6H_4)_4$  (I),  $H_2TPP(p-Cl)_4$  (II),  $H_2TPP$  (III),  $H_2TPP(p-CH_3)_4$  (IV),  $H_2TPP(p-C(CH_3)_3)_4$  (V),  $H_2TPP(p-OC_6H_4)_4$  (VI); синтезированные группой проф. д.х.н. А.С. Семейкина в ИГХТУ *октаметил*замещенные тетрафенилпорфирины: 5,10,15,20-тетраakis-фенил-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфин (VII); 5,10,15,20-тетраakis(4'-трет-бутилфенил)-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфин (VIII), 5,10,15,20-тетраakis(3',5'-ди-трет-бутилфенил)-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфин (IX) и *додекаметил*замещенные тетрафенилпорфирины («стабильные дикатионы»): 5,10,15,20-тетраakis-фенил-2,3,7,8,12,13,17,18,21,22,23,24-додекаметилпорфин бистрифторметилсульфонат (X), 5,10,15,20-тетраakis(4'-трет-бутилфенил)-2,3,7,8,12,13,17,18,21,22,23,24-додекаметилпорфин бистрифторметилсульфонат (XI), 5,10,15,20-тетраakis(3',5'-ди-трет-бутилфенил)-2,3,7,8,12,13,17,18,21,22,23,24-додекаметилпорфин бистрифторметилсульфонат (XII).

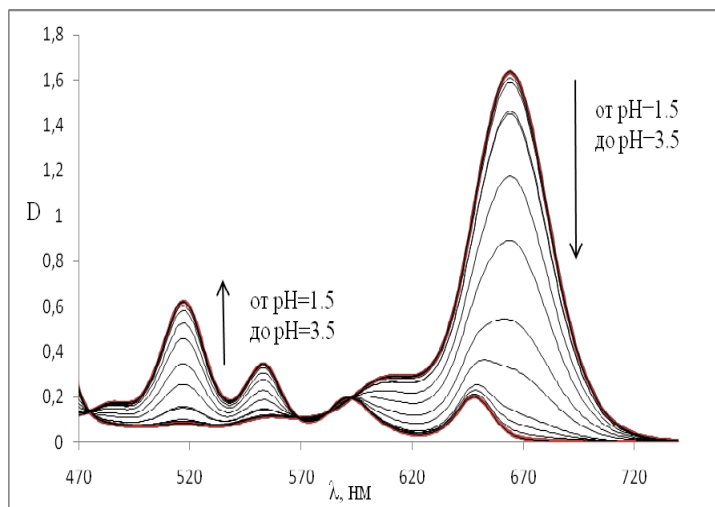
Исследования проводились следующими методами: а) спектрофотометрия - для оценки основных спектральных характеристик изучаемых порфиринов; б) двухфазное спектрофотометрическое титрование с потенциометрическим контролем рН равновесной водной фазы – для изучения особенностей процессов протолитических равновесий *пара*-, *октаметил*- и *додекаметил*замещенных тетрафенилпорфиринов, для определения констант основности серии *пара*- и *октаметил*замещенных тетрафенилпорфиринов, области рН, в которых доминирует дикатионная форма

изучаемых порфиринов; в) метод Экфельдта и Перли (метод подсадки) – для выяснения сопротивления мембран; г) потенциометрия - для оценки электрохимических характеристик пленочных жидкостных ионоселективных электродов с мембранами на основе изучаемых порфиринов.

При проведении двухфазного спектрофотометрического титрования с потенциометрическим контролем рН среды в качестве органического растворителя использовали хлороформ, так как он не смешивается с водой и достаточно хорошо обеспечивает растворимость исследуемых порфиринов. Растворимость воды в хлороформе  $\approx 0.07\text{M}$  ( $25^\circ\text{C}$ ), растворимость хлороформа в воде  $\approx 0.03\text{M}$  ( $25^\circ\text{C}$ ). В электрохимическую ячейку помещали раствор порфирина в хлороформе, водный раствор фонового электролита –  $1.0\text{M NaClO}_4$ . рН растворов доводили до минимального значения добавлением конц.  $\text{HClO}_4$ ; затем постепенно вводили раствор  $\text{NaOH}$  с шагом  $\text{pH}\approx 0.3$ . Титрование проводили до  $\text{pH}=12.0$ . Определение рН водных растворов, находящихся в контакте с органической фазой, проводили с помощью гальванического элемента (I).



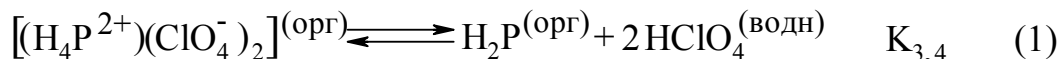
Критерием установления межфазового равновесия являлось постоянство во времени значений э.д.с. гальванического элемента (I), а также постоянство спектральных характеристик порфирина, растворенного в хлороформе, при определенном значении рН. После полного расслаивания водно-органической смеси оптическую плотность отобранной пробы органической фазы определяли с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-1650.



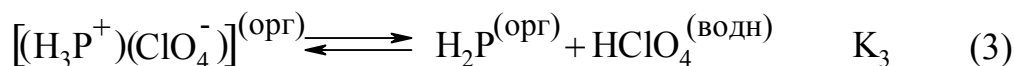
**Рисунок 1.** Спектры поглощения паразамещенного порфирина ( $V$ ) в зависимости от рН контактирующего  $1.0\text{M}$  водного раствора  $\text{NaClO}_4$ .

При увеличении рН водных растворов  $\text{NaClO}_4$ , находящихся в контакте с паразамещенным тетрафенилпорфирином, растворенным в хлороформе, происходит уменьшение интенсивности полосы поглощения 1 ( $\lambda=664\text{nm}$ ), сдвиг ее в коротковолновую область, увеличение интенсивности полосы поглощения 4 ( $\lambda=517\text{nm}$ ), что свидетельствует о протекании реакции депротонирования (рис.1)

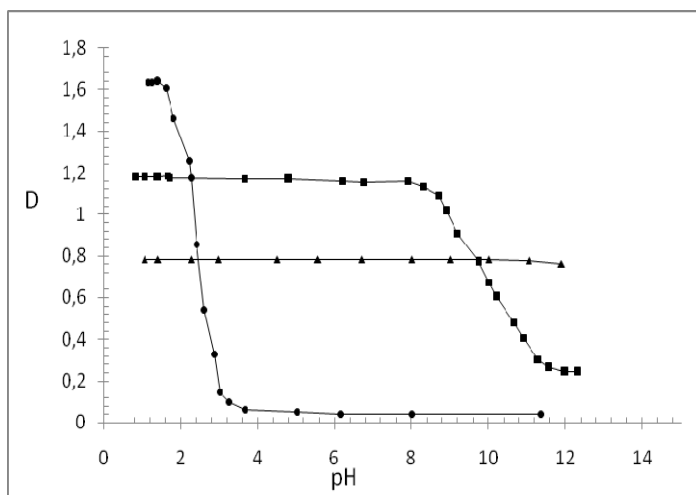
(1). Образование частицы  $H_3P^+$  спектрально отследить не удастся, следовательно, значение константы основности  $K_3$  по крайней мере на два порядка больше, чем  $K_4$ . В данном случае возможен расчет только общей константы основности  $K_{3,4}$ .



В случае *октаметилзамещенных* тетрафенилпорфиринов, происходит уменьшение интенсивности полосы поглощения 1, сдвиг ее в длинноволновую область в случае порфирина (VII) и в коротковолновую область в случае порфиринов (VIII и IX), также наблюдается появление и увеличение интенсивности полос поглощения 3 и 4 (характерных для нейтральной формы порфирина), что свидетельствует о протекании реакции депротонирования (2,3). Изобестическая точка смазана, что говорит о возможности фиксации промежуточного соединения – монокатиона  $H_3P^+$ . Следовательно, можно рассчитать значения констант основности  $K_3$  и  $K_4$ .



При увеличении pH водных растворов  $NaClO_4$ , находящихся в контакте с растворенным в хлороформе *додекаметилзамещенным* тетрафенилпорфирином, не происходит изменений спектров поглощения порфиринов во всем исследуемом интервале pH. Это свидетельствует о доминировании порфирина в форме дикатиона в широком интервале pH: от 0.5 до 9.7 для (X) порфирина и от 0.5 до 12.0 для (X) и (XI) порфиринов.



**Рисунок 2.** Значения оптической плотности (D) паразамещенного (V) ( $\lambda = 664$  нм), октаметилзамещенного (VIII) ( $\lambda = 696$  нм) и додекаметилзамещенного (XI) ( $\lambda = 778$  нм) тетрафенилпорфиринов при различных pH водных растворов 1.0M  $NaClO_4$

На основании спектрофотометрических измерений получены графические зависимости оптической плотности (D) изучаемых порфиринов от pH контактирующих водных растворов 1.0M  $NaClO_4$  (рис.2). Использовали значения оптической плотности 1 полосы поглощения.

Для паразамещенных тетрафенилпорфиринов такие зависимости имеют ступенчатую форму с характерным резким спадом оптической плотности при увеличении pH. В кислой среде наблюдается независимость оптической плотности от pH, которая



соответствует области доминирования дикатиона  $H_4P^{2+}$ , при увеличении рН происходит уменьшение оптической плотности, что соответствует депротонированию порфирина, затем можно выделить область независимости оптической плотности от рН, что отвечает области существования нейтрального соединения  $H_2P$ .

В случае *октаметилзамещенных* тетрафенилпорфиринов зависимости имеют ступенчатую форму с характерным резким спадом оптической плотности при значениях  $pH > 6.7$  в случае (VII) порфирина и  $pH > 8.4$  в случае (VIII) и (IX) порфиринов, что свидетельствует о депротонировании порфирина.

В случае *додекаметилзамещенных* тетрафенилпорфиринов наблюдается практически полная независимость оптической плотности от рН среды. Такие порфирины доминируют в форме дикатиона в широком интервале  $pH < 9.7$  для (X) порфирина и  $pH < 12.0$  для (XI) и (XII) порфиринов.

Интервал рН доминирования изучаемых порфиринов в форме дикатиона представлен в таблице №2.

Протяженность интервала рН доминирования порфирина в форме дикатиона зависит от природы заместителя в пара-положении на периферии фенильного фрагмента порфиринового кольца, а также от наличия метильных групп на периферии или в центре порфиринового макрокольца.

С помощью анализа спектров двухфазного титрования *пара-* и *октаметилзамещенных* тетрафенилпорфиринов и традиционной математической обработки равновесий в двухфазных системах определены значения констант основности. Полученные результаты приведены в таблице №1.

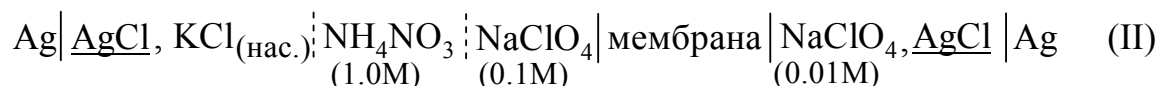
**Таблица №1.** Экспериментальные значения констант основности *паразамещенных* порфиринов и *октаметилзамещенных* тетрафенилпорфиринов.

№ структуры порфирина	заместитель	$pK_4$ $\pm 0.1$	$pK_3$ $\pm 0.1$
<i>паразамещенные</i>			
I	п-ОСОСН <sub>3</sub>		1.9
II	п-Cl		2.9
III	п-H		4.3
IV	п-СН <sub>3</sub>		5.2
V	п-С(СН <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		5.2
VI	п-ОСН <sub>3</sub>		6.4
<i>октаметилзамещенные</i>			
VII	п-H	8.0	9.7
VIII	п-С(СН <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	8.7	10.4
IX	3,5 - С(СН <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	8.8	10.2

Одним из распространенных способов количественного описания влияния электронодонорных и электроноакцепторных групп на реакционные свойства порфиринов является Гамметовское линейное корреляционное соотношение, которое было использовано в данной работе для *пара*замещенных тетрафенилпорфиринов. Определено значение реакционной константы  $\rho = 0.64 > 0$ , свидетельствующее о том, что акцепторный заместитель затрудняет процесс протонирования. Донорный заместитель, соответственно, затрудняет протекание реакции депротонирования, именно поэтому область рН доминирования дикатиона для таких порфиринов оказывается более широкой.

Следующий этап работы состоял в исследовании электрохимических характеристик пленочных электродов на основе изучаемых порфиринов.

Для определения роли растворителя-пластификатора, в качестве которых были выбраны ДБФ и о-НФОЭ, было изучено влияния рН на потенциометрический отклик «фоновых» (без электродноактивного компонента) мембран в 0.1М растворе  $\text{NaClO}_4$  с помощью гальванического элемента (II):



Измерение рН водных растворов электролитов проводили с помощью гальванического элемента (III).

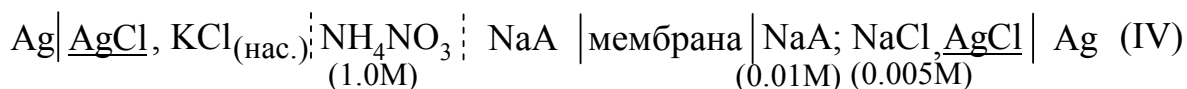


В том случае, когда в мембранных электродах в качестве растворителя-пластификатора выступает ДБФ, потенциал электрода не зависит от рН водного раствора  $\text{NaClO}_4$  в интервалах 2.0÷3.0 и 7.0÷9.5 единиц рН (рис.55, в диссертации). В случае с о-НФОЭ наблюдается зависимость потенциала электрода от рН водного раствора  $\text{NaClO}_4$  во всем исследуемом интервале рН. Так как в данной работе предполагалось получить анионселективный электрод, потенциал которого не зависит от рН водных растворов электролитов, то в качестве растворителя-пластификатора при изготовлении мембран применяли ДБФ.

Определение электропроводности проводили путем измерения сопротивления мембран с использованием постоянного тока по методу Экфельдта и Перли.

$$L = \frac{1}{R_x} = \frac{1}{R_0 \cdot (E_1/E_2 - 1)}$$

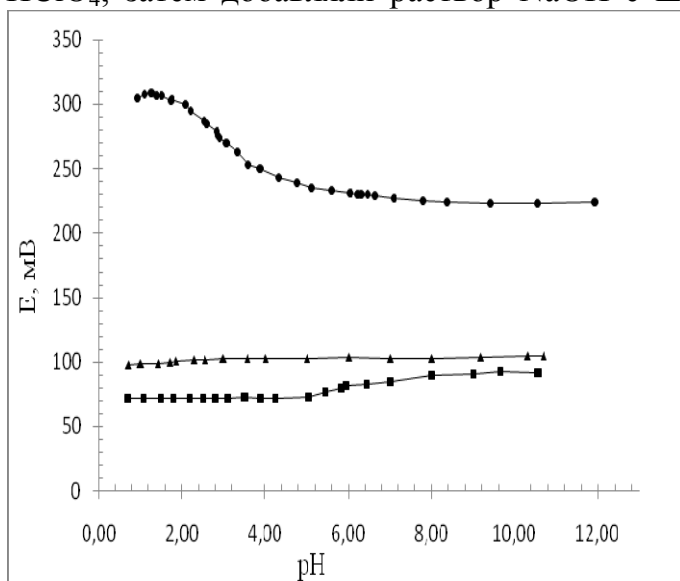
В гальваническом элементе (IV):



определяли потенциал исследуемого электрода -  $E_1$ , а затем – потенциал  $E_2$ , возникающий в системе после замыкания ее на стандартное сопротивление (3.6МОм или 7.5МОм), выбор которого ( $R_0$ ) определялся предполагаемыми значениями сопротивления исследуемых мембран. Относительная погрешность, связанная с



Значение рН растворов доводили до минимального значения добавлением конц.  $\text{HClO}_4$ ; затем добавляли раствор  $\text{NaOH}$  с шагом  $\text{pH} \approx 0.3$ . Титрование проводили до  $\text{pH} = 12.0$



**Рисунок 3.** Зависимость э.д.с. гальванического элемента ( $V$ ) с мембранными электродами на основе паразамещенного порфирина ( $V$ ) (●), октаметил-замещенного порфирина (VIII) (■) и додекаметилзамещенного порфирина (XI) (▲) от  $\text{pH}$  1.0M раствора  $\text{NaClO}_4$ .

Для паразамещенных тетрафенилпорфиринов зависимость потенциала электрода от  $\text{pH}$  среды имеет ступенчатую форму с характерным резким спадом при увеличении  $\text{pH}$  (рис.3). В кислой среде наблюдается независимость потенциала электрода от  $\text{pH}$ , которая соответствует области доминирования дикатиона  $\text{H}_4\text{P}^{2+}$ , в дальнейшем при увеличении  $\text{pH}$  происходит уменьшение потенциала электрода, что соответствует депротонированию порфирина, затем можно выделить область независимости потенциала электрода от  $\text{pH}$ , что отвечает области доминирования нейтрального

соединения  $\text{H}_2\text{P}$ . При увеличении концентрации фонового электролита  $\text{NaClO}_4$  наблюдается незначительное увеличение области  $\text{pH}$  доминирования порфирина в форме дикатиона.

Для октаметилзамещенных тетрафенилпорфиринов область независимости потенциала электрода от  $\text{pH}$  среды шире, чем у паразамещенных тетрафенилпорфиринов и составляет от 1.0 до 5.0  $\text{pH}$  для (VIII) порфирина и от 1.0 до 10.0  $\text{pH}$  для (IX) порфирина (рис.3, табл.№2).

Для мембран на основе додекаметил-замещенных тетрафенилпорфиринов наблюдается практически полная независимость потенциала электрода от  $\text{pH}$  0.1M и 1.0M раствора  $\text{NaClO}_4$  в широком интервале от 1.0 до 11.0 единиц  $\text{pH}$  (рис.3, табл.№2). Гидроксид-ион не оказывает влияния на величину потенциала мембранных электродов, а рассматриваемые порфирины доминируют в форме дикатиона в исследуемом интервале  $\text{pH}$ .

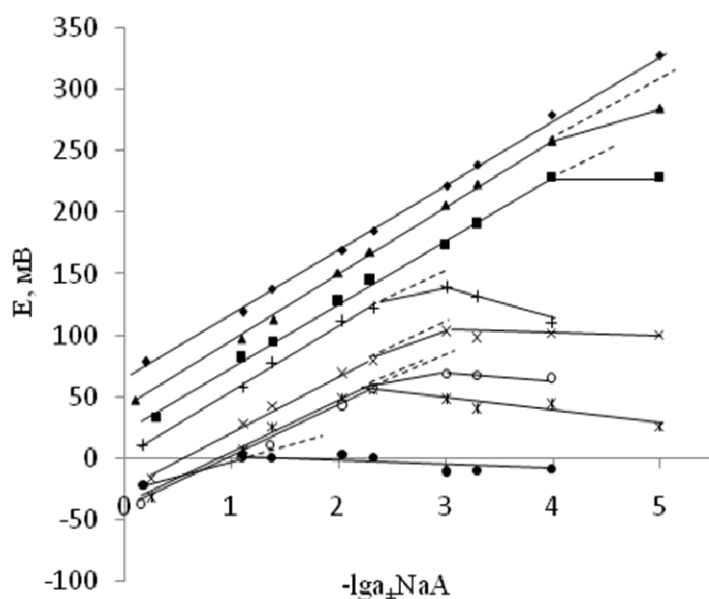
**Таблица №2.** Интервал рН доминирования порфирина в форме дикатиона.

№ структуры порфирина	Заместитель в фенильном фрагменте порфиринового кольца	рН, область доминирования дикатиона 0.1М NaClO <sub>4</sub>	рН, область доминирования дикатиона 1.0М NaClO <sub>4</sub>	рН, область доминирования дикатиона 1.0М NaClO <sub>4</sub>
		метод потенциометрического титрования		метод двухфазного спектропотенциометрического титрования
<i>паразамещенные</i>				
III	п-Н	<0.8	<1.3	<1.1
V	п-С(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	<1.2	<1.7	<1.5
VI	п-ОСН <sub>3</sub>	<1.8	<2.3	<2.2
<i>октаметилзамещенные</i>				
VIII	п-С(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	<5.0	<5.0	<8.4
IX	3,5 - С(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	<10.0	<10.5	<8.4
<i>додекаметилзамещенные</i>				
X	п-Н	<11.0	<11.0	<9.7
XI	п-С(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	<11.0	<11.0	<12.0
XII	3,5 - С(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	<11.0	<11.0	<12.0

Оптимальными порфиринами в качестве электродноактивного компонента для создания анионселективных электродов являются *додекаметилзамещенные* порфирины, так как в случае их использования не происходит изменения потенциала электрода в широком интервале рН.

Для определения пределов функционирования и полноты выполнения электродной функции исследовано поведение электродов на основе изучаемых порфиринов в растворах различных электролитов NaA (A<sup>-</sup> = Sal<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>) с помощью гальванического элемента (VI), включающего мембранный электрод:





- ◆ NaClO<sub>4</sub> α = -53.0 мВ/дек
- ▲ NaSCN α = -55.2 мВ/дек
- NaSal α = -51.7 мВ/дек
- + NaI α = -53.0 мВ/дек
- × NaNO<sub>3</sub> α = -46.4 мВ/дек
- ж NaNO<sub>2</sub> α = -43.3 мВ/дек
- NaBr α = -43.4 мВ/дек
- NaCl α = -25.9 мВ/дек

Близкие к теоретическим потенциометрические отклики показали электроды с мембранами на основе додекаметилзамещенных

тетрафенилпорфиринов на перхлорат-ион (рис.4): -51.1 мВ/дек (X порфирин), -53.0 мВ/дек (XI порфирин), -55.1 мВ/дек (XII порфирин), на тиоционат-ион -49.4 мВ/дек (X), -55.2 мВ/дек (XI), -55.2 мВ/дек (XII), на салицилат-ион -50.7 мВ/дек (X), -51.7 мВ/дек (XI), -

53.5 мВ/дек (XII), на иодид-ион -50.3 мВ/дек (X), -53.0 мВ/дек (XI), -51.0 мВ/дек (XII). Величины отклика относительно других анионов меньше. Неполный потенциометрический отклик для электродов с мембранами на основе рассматриваемых порфиринов обусловлен различной степенью связывания порфирина с анионами. Потенциометрического отклика в растворах NaA (A<sup>-</sup> = F<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup>) не наблюдалось.

Время отклика изучаемых электродов в разбавленных растворах (10<sup>-2</sup>÷10<sup>-5</sup>М) составляет 20сек., в концентрированных (0.1-1.0М) – 10сек. Воспроизводимость потенциала электродов ±0.5 мВ/день, срок службы электродов - 5 месяцев.

Оценка влияния мешающих ионов проводилась путем определения потенциометрических коэффициентов селективности методом бионных потенциалов в 0.1М растворах основного и влияющего иона (БИП) (табл. 3). Коэффициенты селективности, определенные по БИП, рассчитывались по уравнению:

$$\lg k_{x,y}^{\text{пот}} = \frac{E_2 - E_1}{2.303RT/F}$$

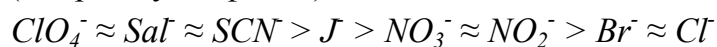
**Таблица 3.** Коэффициенты селективности ( $lgk_{ClO_4^-,A}$ ) для мембранных электродов на основе октаметил- и додекаметилзамещенных тетрафенилпорфиринов, определенные методом БИП

NaA /порфирин	(VIII)	(IX)	(X)	(XI)	(XII)
	$lgk_{ClO_4^-,A}$				
NaClO <sub>4</sub>	0	0	0	0	0
NaSCN	-0.2	-0.6	-0.1	-0.6	-0.4
NaSal	-0.1	-0.4	-1.0	-1.2	-0.7
NaI	-0.8	-0.7	-1.2	-1.4	-0.9
NaNO <sub>3</sub>	-1.9	-2.1	-1.9	-2.5	-1.8
NaNO <sub>2</sub>	-1.9	-2.2	-1.9	-3.4	-2.6
NaBr	-2.5	-2.4	-2.0	-3.5	-2.8
NaCl	-2.6	-2.5	-2.1	-3.6	-2.9

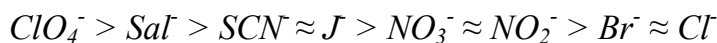
При выдерживании электродов с мембранами на основе додекаметилзамещенных тетрафенилпорфиринов в течение двух-трех суток в растворе NaClO<sub>4</sub> происходит обмен трифлат-аниона, который используется при синтезе порфирина, на перхлорат-ион.

На основании коэффициентов селективности получены ряды селективности для рассматриваемых порфиринов:

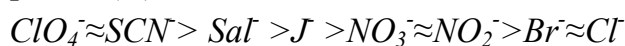
5,10,15,20-тетраakis(4'-трет-бутилфенил)-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфина (VIII):



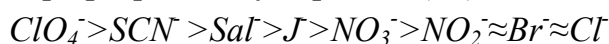
5,10,15,20-тетраakis(3',5'-ди-трет-бутилфенил)-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфина (IX):



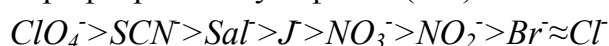
5,10,15,20-тетраakis-фенил-2,3,7,8,12,13,17,18,21,22,23,24-додекаметилпорфин бистрифторметилсульфоната(X):



5,10,15,20-тетраakis(4'-трет-бутилфенил)-2,3,7,8,12,13,17,18,21,22,23,24-додекаметилпорфин бистрифторметилсульфоната (XI):



5,10,15,20-тетраakis(3',5'-ди-трет-бутилфенил)-2,3,7,8,12,13,17,18,21,22,23,24-додекаметилпорфин бистрифторметилсульфонат (XII):

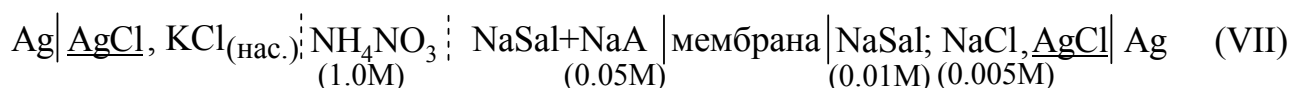


Все рассматриваемые в данной работе *додекаметилзамещенные* порфирины могут быть рекомендованы в качестве электродноактивного компонента для создания анионселективных электродов на  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{Sal}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  ионы. Такие электроды способны работать в широком интервале рН среды с неизменным значением стандартного потенциала электрода.

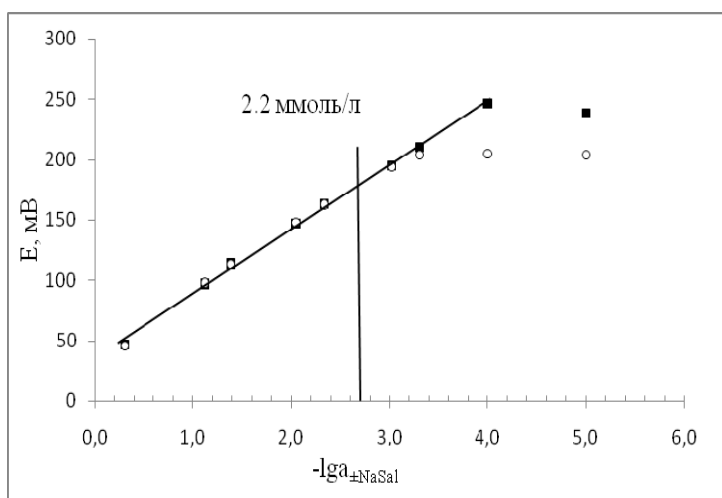
В работе была поставлена практическая задача по разработке электрода, селективного к салицилат-иону. Для этого в качестве электродноактивного компонента был выбран один из трех рассматриваемых додекаметилзамещенных тетрафенилпорфиринов: 5,10,15,20-тетраakis(3,5-ди-трет-бутилфенил)-2,3,7,8,12,13,17,18,21,22,23,24-додекаметилпорфин бистрифторметилсульфонат (XII).

Мембранный электрод на основе (XII) порфирина показывает близкий к теоретическому потенциометрический отклик на салицилат-ион: -53.5 мВ/дек при рН=5.0, а также -53,3 мВ/дек при рН=7.1 в широком интервале концентраций салицилат-иона ( $10^{-4}\text{M}$ – $1.0\text{M}$ ).

Для успешного использования салицилат-селективных электродов при анализе медико-биологических сред необходимо выяснить влияние хлорид-иона на салицилатную функцию электрода, так как в организме человека он является доминирующим анионом, концентрация которого в норме составляет ~110-250 ммоль/сут (~0.12M). Поэтому в работе изучена зависимость э.д.с гальванического элемента (VII), включающего мембранный электрод на основе (XII) порфирина к салицилат-иону в присутствии хлорид-ионов постоянной концентрации (0.05M). Дополнительно изучено влияния оксалат-ионов на салицилатную функцию электрода.



Салицилатная функция сохраняется при 300-кратном избытке хлорид-иона, а также при избытке оксалат-иона, в то время как, например, концентрация хлорид-ионов в



**Рисунок 5.** Зависимость э.д.с. гальванического элемента (VII) с мембраной на основе (XII) порфирина при рН=7.1 от  $-\lg a_{\text{NaSal}}$  на фоне водного раствора (■) и на фоне модельного раствора мочи (○).

сыворотке крови в норме превышает уровень  $\text{Sal}^-$ , являющийся токсичным для человека, примерно в 50 раз. Поэтому разработанный салицилат-селективный электрод на основе *додекаметилзамещенного* порфирина можно рекомендовать для анализа медико-биологических сред.

Электроды на салицилат-ион с мембранами на основе выбранного порфирина были



откалиброваны по растворам, моделирующим минеральный состав мочи,  $pH=7.1$  (рис.5) с помощью гальванического элемента (VII).

Наблюдается практически теоретический потенциометрический отклик  $-53,5$  мВ/дек в широком интервале концентраций салицилат-иона ( $5 \cdot 10^{-4}M-1.0M$ ). В этот интервал попадают концентрации умеренной передозировки салицилат-иона и потенциально смертельной.

Рассмотрена зависимость потенциала салицилат-селективного электрода от  $pH$  водного раствора в присутствии салицилат-иона. Обнаружено полное сохранение электродных характеристик в интервале от 5.0 до 8.0 единиц  $pH$ , что соответствует интервалу  $pH$  биологических жидкостей (плазма крови, моча, слюна). Полученный салицилат-селективный электрод можно рекомендовать для контроля салицилат-иона в медико-биологических жидкостях без дополнительного контроля  $pH$  среды при проведении измерений.

## Выводы

1. На примере *пара*замещенных тетрафенилпорфиринов показано, что интервал  $pH$  доминирования порфирина в форме дикатиона зависит от природы заместителя в пара-положении на периферии фенильного фрагмента порфиринового кольца: электронодонорные заместители расширяют интервал  $pH$  доминирования порфирина в форме дикатиона (до  $pH < 2.2$  в случае  $p-OCH_3$  заместителя), электроноакцепторные заместители – уменьшают (до  $pH < 0.1$  в случае  $p-COCH_3$  заместителя).
2. Введение метильных групп в 2,3,7,8,12,13,17,18 положения макроцикла порфирина приводит к образованию *октаметил*замещенных тетрафенилпорфиринов, у которых интервал  $pH$  доминирования порфирина в форме дикатиона шире, чем у *пара*замещенных тетрафенилпорфиринов, и увеличивается до  $pH < 8.4$  в случае (VIII) и (IX) порфиринов.
3. Четырехкратное метилирование центральных атомов азота *октаметил*замещенных порфиринов приводит к образованию *додекаметил*замещенных тетрафенилпорфиринов, для которых интервал  $pH$  доминирования порфирина в форме дикатиона составляет до  $pH=12.0$  в случае (XI) и (XII) порфиринов.
4. При депротонировании дикатиона  $H_4P^{2+}$  *пара*замещенного тетрафенилпорфирина до нейтрального соединения  $H_2P$  образование монокациона  $H_3P^+$  спектрально отследить не удастся, следовательно, значение константы основности  $K_3$  по крайней мере на 2 порядка больше  $K_4$ , т.е. отщепление первого протона от дикатиона сопровождается отщеплением второго. Таким образом, возможен расчет только общей константы основности  $pK_{3,4}$ . В случае *октаметил*замещенных порфиринов спектрально фиксируется монокацион  $H_3P^+$ , что позволяет определить константы основности  $pK_3$  и  $pK_4$ .
5. *Додекаметил*замещенные тетрафенилпорфирины являются аналогами четвертичных аммониевых оснований, такие порфирины позволяют получать

мембранные анион-селективные электроды, способных работать в широкой области кислотности растворов с неизменным значением стандартного потенциала электрода.

6. Изменение электропроводности мембран на основе изучаемых порфиринов связано с процессами, протекающими при контакте мембран с водным раствором электролита. Для всех исследуемых электродов стационарные значения электропроводности достигаются через 48 часов, и составляют 0.007–0.02 1/МОм для «фоновых» мембран, 0.005–0.05 1/МОм для мембран на основе *пара*замещенных тетрафенилпорфиринов 0.02–0.14 1/МОм для мембран на основе *октаметил*замещенных порфиринов, 0.025–0.17 1/МОм для мембран на основе *додекаметил*замещенных порфиринов.

7. Близкие к теоретическим потенциометрические отклики показали электроды с мембранами на основе *додекаметил*замещенных тетрафенилпорфиринов на перхлорат-ион: -51.1 мВ/дек (X порфирин), -53.0 мВ/дек (XI порфирин), -55.1 мВ/дек (XII) порфирин, на тиоцианат-ион -49.4 мВ/дек (X порфирин), -55.2 мВ/дек (XI порфирин), -55.2 мВ/дек (XII) порфирин, на салицилат-ион -50.7 мВ/дек (X порфирин), -51.7 мВ/дек (XI порфирин), -53.5 мВ/дек (XII) порфирин, на иодид-ион -50.3 мВ/дек (X порфирин), -53.0 мВ/дек (XI порфирин), -51.0 мВ/дек (XII) порфирин.

8. На основе *додекаметил*замещенного тетрафенилпорфирина (XII) разработан салицилат-селективный электрод, способный работать в модельном растворе мочи с неизменным значением стандартного потенциала электрода в физиологическом интервале рН (5.0 – 8.0); салицилатная функция сохраняется в интервале концентраций от 1.0М до  $5 \cdot 10^{-4}$ М, а 300-кратный избыток хлорид-иона и оксалат-иона не искажают салицилатную функцию.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

Публикации в изданиях, рекомендуемых ВАК:

1. Старикова А.А., Валиотти А.Б., Пендин А.А. Изучение основности *пара*замещенных тетрафенилпорфиринов методом двухфазного спектропотенциометрического титрования // ЖОХ, 2014, Т. 84, вып 1. С. 102 – 107.

2. Старикова А.А., Пендин А.А., Валиотти А.Б. Изучение основности *окта*- и *додекаметил*замещенных тетрафенилпорфиринов методом двухфазного спектропотенциометрического титрования // ЖОХ, 2014, Т. 84, вып 3, С. 488-493.

Публикации в других изданиях:

3. Старикова А.А. Кислотно-основные свойства *п*-замещенных тетрафенилпорфиринов // V Всероссийская конференция студентов и аспирантов с международным участием «Химия в современном мире». Тезисы докладов, Санкт-Петербург, Россия, 2011 г.

4. Старикова А.А., Валиотти А.Б., Васильева О.Е., Глазунов А.В., Семейкин А.С., Шумилова Г.И. Стабильные дикатионы тетрафенилпорфиринов и возможности их использования для мембран ионоселективных электродов // II молодежная школа-конференция «Физико-химические методы в химии координационных соединений». Тезисы докладов, Одесса, Украина, 2011 г.

5. Старикова А.А., Валиотти А.Б., Васильева О.Е., Глазунов А.В., Семейкин А.С., Шумилова Г.И. Физико-химические свойства стабильных дикатионов // VI конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения). Тезисы докладов, Иваново, Россия, 2011г.
6. Старикова А.А. Стабильные дикатионы тетрафенилпорфиринов // VI Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев – 2012». Тезисы докладов, Санкт-Петербург, Россия, 2012 г.
7. Старикова А.А., Валиотти А.Б. Электрохимические характеристики мембран на основе стабильных дикатионов тетрафенилпорфиринов // IV международная научно-практическая конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». Тезисы докладов, Плес, Россия, 2012 г.
8. Старикова А.А., Валиотти А.Б. Ионизационные свойства и электрохимические характеристики стабильных дикатионов тетрафенилпорфиринов // IV Международная молодежная школа-конференция по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов. Тезисы докладов, Туапсе, Россия, 2012 г.
9. Старикова А.А., Валиотти А.Б. Основность серии пара-замещенных и октаметилзамещенных тетрафенилпорфиринов // XXV научная конференция «Современная химическая физика» Тезисы докладов, Туапсе, Россия, 2013 г.
10. Старикова А.А. Салицилат-селективный электрод на основе додекаметилзамещенного порфирина // VIII Всероссийская конференция с международным участием молодых ученых по химии «Менделеев – 2014». Тезисы докладов, Санкт-Петербург, Россия, 2014 г.
11. Старикова А.А. Разработка анион-селективного электрода для экспрессного контроля концентрации салицилат-иона в медико-биологических жидкостях (слюна, моча, кровь, плазма) без учета рН среды // Турнир инновационных проектов «Менделеев-2014». Тезисы докладов, Санкт-Петербург, Россия, 2014 г.
12. Старикова А.А. Спектральные характеристики додекаметилзамещенных тетрафенилпорфиринов и анион-селективные электроды на их основе // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2014». Тезисы докладов, Москва, Россия, 2014 г.
13. Старикова А.А., Валиотти А.Б., Пендин А.А. Двухфазное спектропотенциометрическое титрование октаметилзамещенных тетрафенилпорфиринов и их N, N', N'', N'''-метил производных, анион-селективные электроды на их основе // XXXI Российском семинаре по химии порфиринов Тезисы докладов, Иваново, Россия, 2014г.