**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**Направление подготовки**: *химия*

**Образовательная программа**: *химия*

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА**

*Кислотно-основные свойства ZrTPPCl2*

Выполнила:

студентка *4* курса

уровень образования: *бакалавриат*

*Попович Мария Александровна*

Научный руководитель:

*к.х.н., доцент Шумилова Г. И.*

*к.х.н., ассистент Старикова А. А.*

Санкт-Петербург

*2017*

# Оглавление

1. Введение………………………………………………………………………...4

2. Литературный обзор……………………………………………………………7

2.1. Структура и свойства порфиринов и их металлокомплексов….….…7

*2.1.1. Общие сведения о порфиринах…………………………………….……..7*

*2.1.2. Получение и свойства металлопорфиринов……………………..…….9*

*2.1.3. Электронная структура и спектральные характеристики порфиринов и их металлокомплексов……………………………………………….12*

2.2. Металлокомплексы порфиринов в ионометрии…………………….15

*2.2.1. Общие сведения о мембранных потенциалах………………….…….15*

*2.2.2. Влияние различных факторов на электрохимические характеристики мембран на основе металлопорфиринов………………….….19*

2.3. Кислотно-основные свойства ZrTPPCl2……………………………...22

3. Экспериментальная часть…………………………………………………….25

3.1. Объекты исследования, свойства реагентов…………………………25

3.2. Спектрофотометрическое двухфазное титрование………………….26

3.3. Изготовление пластифицированных мембран ………………………33

3.4. Потенциометрические измерения ……………………………………34

*3.4.1. Исследование влияния рН…………………………………………….…..35*

*3.4.2. Определение коэффициентов селективности………………….……35*

4. Обсуждение результатов……………………………………………………...37

4.1. Спектрофотометрическое двухфазное титрование……………….…37

4.2. Электрохимические свойства мембран на основе ZrTPPCl2…….….59

*4.2.1. Потенциометрическое титрование…………………………….…….59*

*4.2.2. Исследование электродной функции мембран ………………………64*

*4.2.3. Расчет коэффициентов селективности мембран………………….65*

5. Выводы……………………………………………………………….……..…68

6. Список литературы ………………………………………………………...…69

# 1. Введение

На сегодняшний день известно, что порфирины принимают участие во многих химических и биологических процессах живых организмов. К ним относятся такие важные вещества, как гемоглобин, хлорофилл, цитохром и некоторые другие ферменты, например, каталаза, пероксидаза. Порфирины обнаруживают в выделениях животных, оперении птиц, яичной скорлупе, раковинах моллюсков, нефтях, ископаемых органических останков, метеоритах [1].

В настоящее время в самых различных областях науки, техники широко используются металлопорфирины (МР), которые играют важную роль во многих окислительно-восстановительных, фотофизических и фотохимических реакциях, в природных процессах фотосинтеза и дыхания. Одним из перспективных направлений практического использования комплексов тетрапиррольных макроциклов является нелинейная оптика и сенсорика, в частности, их применение в качестве лимитеров мощного лазерного излучения. Большой интерес проявляется к использованию МР в качестве катализаторов процессов восстановления кислорода, полимеризации, фотосенсибилизаторов процесса фотоокисления, лекарственных препаратов [2].

Порфирины являются макроциклами, которые из-за своей особой многоконтурной ароматической структуры, своеобразных электронных спектров, способности образовывать сверхпрочные внутрикомплексные соединения практически со всеми металлами периодической системы и способности к экстракоординации принципиально отличаются от макроциклов типа краун-эфиров, криптандов и подобных молекул с макрокольцом и позволяют решать многие научные проблемы. Так, уже просматриваются перспективы дальнейшего развития с помощью порфиринов теории строения молекул, внутримолекулярной энергетики, теории строения растворов, теории ферментативного катализа и др. [3] Металлопорфирины активно используются для создания ионоселективных электродов, например, дианионы порфиринов служат основой для производства катионселективных электродов [4].

Ионоселективные электроды имеют ряд достоинств: они достаточно просты в изготовлении, имеют быстрое время отклика, высокую селективность, малую стоимость материалов, из которых они изготовлены. Всё это позволяет использовать их в медицине и фармакологии. Для применения ионоселективных электродов в качестве инструмента для описания биохимических процессов необходимо определить кислотно-основные свойства электродноактивных веществ, в качестве которых часто выступают металлопорфирины.

Так, например, исследованный в данной работе тетрафенилпорфирин циркония (IV) дихлорид используется в качестве ионофора для приготовления полимерных мембран пленочных электродов, которые в дальнейшем могут быть использованы в ионометрии.

Кроме того тетрафенилпорфирин циркония (IV) дихлорид обладает противоопухолевой и антибактериальной активностью. Комплексы порфирина циркония цитотоксичны в отношении раковых клеток в молочной, предстательной железах, крови, легких; ингибирование роста происходит менее чем на 50% [5].

Таким образом, исследование кислотно-основных свойств тетрафенилпорфирина циркония (IV) дихлорида – актуальный вопрос, нуждающийся в изучении.

Целью настоящей работы является определение кислотно-основных свойств тетрафенилпорфирина циркония (IV) дихлорида.

Были поставлены следующие задачи:

* обзор литературы по данной теме;
* рассмотрение спектральных характеристик ZrTPPCl2;
* определение влияния рН среды на свойства тетрафенилпорфирина циркония (IV) дихлорида;
* определение влияния концентрации фонового электролита NaCl на кислотно-основные свойства ZrTPPCl2;
* создание электрода с пластифицированной мембраной на основе ZrTPPCl2;
* изучение электрохимических свойств электрода с пластифицированной мембраной на основе ZrTPPCl2: поведение электродной функции мембран, определение области независимости потенциала электрода от рН среды, определение влияния концентрации фонового электролита NaCl на потенциал электрода, определение коэффициентов селективности для мембран на основе ZrTPPCl2.

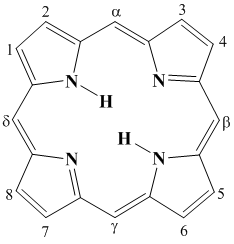
# 2. Литературный обзор

## 2.1. Структура и свойства порфиринов и их металлокомплексов

### *2.1.1. Общие сведения о порфиринах*

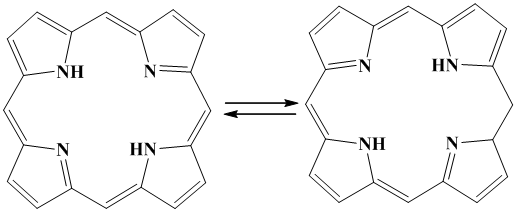
К порфиринам относятся многочисленные циклические ароматические полиамины, содержащие многоконтурную сопряженную систему, в основе которой лежит 16-членный макроцикл с замкнутой сопряженной системой, включающей 4-8 атомов азота. Порфирины – производные порфина, полученные путем замещения атомов водорода в цикле на различные органические радикалы. На основе порфина построены многие природные жизненно важные соединения сложного состава для выполнения биологических, фотохимических и ферментативных функций. Быстрое развитие синтетической химии привело к тому, что сегодня известны тысячи различных синтетических структур, имеющих в своей основе тетрапиррольный макроцикл [6]. Порфин и порфирины – высокоплавкие соединения, имеющие интенсивную окраску, главным образом темно-красную. Порфирины хорошо растворимы в CHCl3, хуже в этаноле и метаноле, большинство из них не растворимы в воде [7].

Порфин  представляет собой макрогетероцикл, состоящий из четырех пиррольных колец, связанных (–СН=)-группами [8]. Он ароматичен, то есть это стабильная система π-сопряжения, и имеет плоскую структуру (рис. 1).



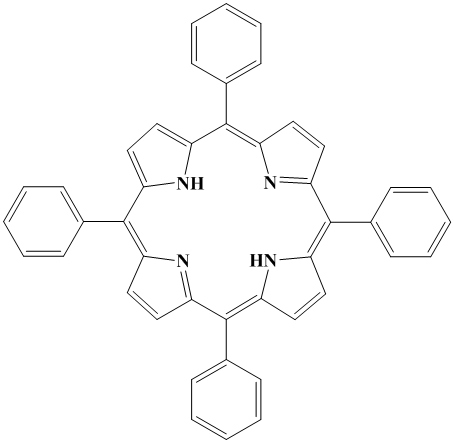
**Рис 1.** *Структура порфина.*

Для порфиринового цикла характерно наличие двух таутомерных форм (рис. 2) [1]:



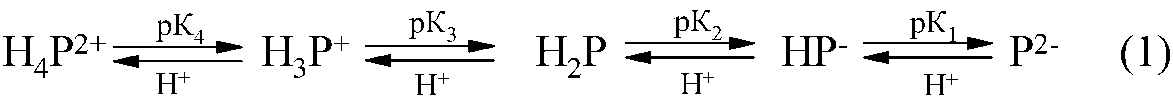
**Рис 2.** *Таутомерные формы порфина.*

Получение производных порфина может затрагивать замещение атомов водорода четырех пиррольных колец или метиновых мостиков макроцикла на заместители. Введение в порфириновое ароматическое кольцо объемных органических радикалов приводит к увеличению липофильных свойств соединения [9]. На рис. 3 представлена молекула тетрафенилпорфирина, имеющая координационный центр H2N4, четыре метиновых (-СН=) мостика, которые связывают ароматические гетероциклы, 4 фенильные группы в *мезо*-положениях [10].



**Рис 3.** *Структура тетрафенилпорфирина.*

Порфирины – амфотерные соединения, способные, последовательно присоединяя пиррольные протоны, образовать моно- и дикатионы или в ходе противоположного процесса - моно- и дианионы по схеме 1:



### *2.1.2. Получение и свойства металлопорфиринов*

Способность порфиринов образовывать координационные соединения — металлопорфирины - является одним из главных их свойств. Особенностью большей части представителей металлопорфиринов является их полная нерастворимость в воде и ограниченная растворимость в большинстве органических растворителей. МР представляют собой многочисленную группу внутренних комплексных солей, состав и строение которых практически неисчерпаем благодаря разнообразию структур порфиринов и электронного строения центрального иона металла.

Наиболее важным представителем группы металлопорфиринов является гемин крови или ферропротопорфирин (окисленная форма комплекса железа(II) протопорфирина IX). Гем принимает участие в окислительно-восстановительных реакциях за счет обратимых изменений валентности железа, осуществляет перенос кислорода, а также входит в состав каталаз и пероксидаз, катализирующих расщепление пероксида водорода до кислорода и воды [11]. Другой яркий пример – хлорофилл, т.е. магниевый комплекс различных тетрапирролов. Это зеленый пигмент, окрашивающий хлоропласты растений в зеленый цвет. При его участии осуществляется процесс фотосинтеза [12].

Металлопорфирины легко вступают в реакции электрофильного замещения, главным образом по *мезо*-положениям. Для свободных порфиринов эти реакции затруднены вследствие образования в кислой среде дикатиона, не вступающего в реакции такого рода.

При образовании металлопорфиринов происходит практически полное разрушение исходного комплекса и образование иной координационной сферы, в которой координационные связи металла с порфирином характеризуются сильнейшим связыванием. Благодаря такому прямому контакту с π-системой, цирконий влияет на кислотно-основные свойства МР. Реакция депротонирования двух NH-групп и комплексообразования с металлом приводит к тому, что цирконий(IV) в рассматриваемой молекуле металлопорфирина расположен в центре плоскости ароматического кольца и эквивалентно связан с четырьмя атомами азота [13]. Данный процесс в большинстве случаев необратим и может быть проиллюстрирован общей схемой 2:

H2P + M n+  → MP (n-2) + 2H +  (2)

Результатом дальнейшего последовательного присоединения к стабильной молекуле МР лиганда будет аксиальный комплекс, в котором лиганд располагается над или под плоскостью металлопорфирина, т.е. в аксиальном положении. При этом металл выходит из плоскости тетрапиррольного макроцикла в направление координирующего электрон-донорного лиганда [14].

Когда затем металл присоединяет еще один такой же лиганд, то возвращается к центру плоскости N4, а второй лиганд принимает аналогичную аксиальную координацию (экстракоординация), только с противоположной стороны плоскости. В итоге два лиганда расположены перпендикулярно плоскости, напротив друг друга, над и под плоскостью комплексного катиона [15] (рис.4).



**Рис 4.** *Структура координационного узла металлопорфирина с двумя присоединенными лигандами - координационный узел представляет собой искаженный октаэдр.*

Варьируя концентрацию лиганда или значение температуры, можно сместить равновесие в реакции присоединения аксиально-координированных лигандов в противоположное направление, так как процесс является обратимым. Аксиальная координация является важнейшим свойством МР, которое обеспечивает связь между ними и окружающей средой, в том числе химическую связь с Н20, 02, молекулами растворителя, различными биологически активными соединениями [16].

Способность металлопорфиринов к экстракоординации наряду с их способностью к легкому присоединению электронов и к легкой их потере обусловливает каталитическую активность этих молекул в химических реакциях [17].

### *2.1.3. Электронная структура и спектральные характеристики порфиринов и их металлокомплексов*

Исследование процессов комплексообразования и влияние рН среды на форму существования металлопорфиринов проводится спектрофотометрическим методом, анализируя снятые в ходе эксперимента электронные спектры поглощения.

Количественный анализ проводится, используя закон Бугера-Ламберта-Бера [18]:

*lg (I / I0) = - ε c l* (4) или *D =*  *ε c l*  (5)

ε - молярные коэффициент поглощения (М-1см-1),

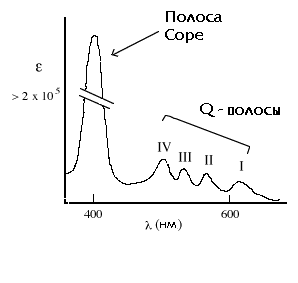
*l* – толщина светопоглощающего слоя (см),

*с* – молярная концентрация раствора, М.

В обобщенном виде закон Бугера-Ламберта-Бера применительно к растворам может быть сформулирован следующим образом: каждая молекула (ион) растворенного вещества поглощает одинаковую часть монохроматического излучения; интенсивность излучения после прохождения слоя раствора уменьшается экспоненциально с увеличением концентрации растворенного вещества, а оптическая плотность линейно увеличивается с ростом концентрации [19].

Спектрофотометрический метод анализа позволяет по электронным спектрам порфиринов идентифицировать их и судить о чистоте образцов, так как они характеризуются неповторимой структурой полос в электронном спектре поглощения (ЭСП).

В ЭСП порфирина "этио"-типа (тетрафенилпорфирин) наблюдаются четыре полосы поглощения сравнительно небольшой интенсивности в видимой области спектра (lg ε = 3,65÷4,26) и одна полоса очень высокой интенсивности в районе величины длины волны 400 нм фиолетовой области - полоса Соре, характеризуемая молярным коэффициентом поглощения ε > 105 (рис. 5).



**Рис 5.** *Характерный спектр поглощения порфирина «этио»-типа в ультрафиолетовой и видимой областях, расположение интенсивностей Q-полос: IV>III>II>I.*

Все эти полосы классифицируются следующим образом:

* полоса I относится к электронному переходу 1A1g → 1В3u,
* полоса III - к электронному переходу 1A1g → 1В2u,
* а полосы II и IV являются колебательными спутниками полос I и III соответственно и относятся к переходам с электронного уровня основного состояния 1A1g  на электронно-колебательные подуровни 1A1g → 12u и 1A1g → 13u.

В спектрах поглощения порфиринов не проявляются полосы n-π\*-переходов из-за симметрии n-орбиталей и антисимметрии π-орбиталей по отношению к плоскости молекулы порфирина. Все полосы приписываются электронным переходам с π-уровней на возбужденные π\*-уровни (π-π\*-переходам) - четырех-орбитальная модель Плетта-Гоутермана, согласно которой эти переходы осуществляются между двумя верхними заполненными (ВЗМО) и двумя нижними вакантными (НВМО) молекулярными орбиталями [20]. Их сильное вырождение и смешивание приводят к появлению низкоэнергетического состояния в видимой области и высокоэнергетического в области полосы Соре.

Соотношение интенсивностей полос поглощения лигандов порфиринов своеобразно зависит от их структуры. "Этио"-тип спектра с соотношением интенсивностей IV > III > II > I наблюдается у тетрафенилпорфирина и других симметричнозамещенных порфиринов. Последовательность спектральных полос будет другой III > IV > II > I у порфиринов с "родо"-типом, т.е. тех, у которых есть единичные электрон-акцепторные заместители в пиррольных фрагментах. Порфирины с "филло"-типом спектра IV > II > III > I содержат алкильные заместители в одном из *мезо*-положений [21]. Характерные "хлорин"-типы I > IV > III > II спектров имеют тетрабензопорфирин, хлорин и др., у которых длинноволновая полоса I максимальной интенсивности (рис. 6).

I

500 600 λ,нм

IV

III

II

I

«филло»

500 600 λ,нм

IV

III

II

I

«этио»

500 600 λ,нм

IV

III

II

I

«родо»

500 600 λ,нм

IV

III

II

«хлорин»

500 600 λ,нм

IV

III

II

I

«оксородо»

**Рис 6.** *Типы ЭСП порфиринов (полоса Соре не указана).*

При комплексообразовании с солями металлов (и в том числе за счет ионизации H2P и образования ионных форм P2- и H4P2+) образуются высокосимметричные частицы, у которых повысилась симметрия с D2h - порфирин до D4h - его комплексы). В результате этого происходит двукратное вырождение электронных уровней В3u и В2u до Eu , электронно-колебательных уровней 2u и 3u до u. Число "видимых" полос уменьшается до двух при этом, полоса Соре немного сужается, а ЭСП упрощается.

## 2.2. Металлокомплексы порфиринов в ионометрии

### *2.2.1. Общие сведения о мембранных потенциалах*

Ионометрия – раздел науки, содержащий теоретические и практические знания о механизме работы, конструкции и способах применения ионоселективных электродов (ИСЭ). ИСЭ – датчики химического состава различных сред, потенциометрические сенсоры [22].

Ионоселективные электроды обладают селективностью к ионам определенного знака и сорта за счет наличия в их конструкции полупроницаемой мембраны. Она разделяет два раствора электролитов разной концентрации (схема I) и пропускает те ионы, к которым обладает селективностью.

 (I)

В работе ионоселективных электродов используется не электрохимическая реакция с переносом электронов, а разность потенциалов, возникающая на внутренней и внешней поверхностях мембраны и . Тогда мембранный потенциал алгебраически складывается из двух фазовых граничных потенциалов и диффузионного потенциала внутри мембраны (черта над величиной обозначает принадлежность к фазе мембраны):

= - + (6)

Уравнение является верным только в том случае, когда принимается, что система находится в условиях межфазного электрохимического равновесия. При этом обязательным условием становится равенство в обеих фазах электрохимических потенциалов ионов i-го сорта

в мембране: = + RTln + ziF (7)

в растворе: = + RTlnai + ziFφ (8).

Поэтому, приравнивая уравнения (7) и (8), получаем

 (9)

Обмен противоионами на границе раздела мембрана – раствор электролита протекает по схеме 10:

 (10)

Ионы В+ из раствора занимают место ионов А+ в мембране. Ионообменный процесс (14) характеризуется значением константы равновесия КА-В (11):

 (11)

Схема ионоселективного электрода (II), в котором исследуемый раствор контактирует с мембраной, представляется следующим образом:

 (II)

Состав внутреннего стандартного раствора в электроде постоянный и имеет только один сорт ионов (А+), способных проникать в мембрану, в то время как исследуемый раствор содержит оба сорта (А+ и В+), участвующих в ионном обмене.

Выражение для мембранного потенциала в такой системе (12):

 (12)

Принимая условие = , уравнение (9) примет вид (13):

(13),

где (µ0-)/ziF – υlgc = const (14)

Объединив оба уравнения (12) и (13), получаем выражение для потенциала электрода в исследуемом растворе (15):

 (15),

где Е01 – сумма постоянных величин. При = 0, получаем уравнение Никольского (16, 17):

 (16)

или

(17),

где KA/B = KA-B\**u*'B/ *u*'A - коэффициент влияния иона B+ на A+ функцию электрода, коэффициент селективности; *u*'A и *u*'В – подвижность ионов А+ и В+, перешедших из исследуемого раствора в мембрану.

Основные характеристики электродов, способных к ионному обмену, представленные в уравнении (17):

* электродная функция, которая представляет протяженность линейной зависимости Е =f(-lgai). Значение наклона прямой υ/zi = ±59,1 мВ/дек для ионов с зарядом 1, ± 29,6 мВ/дек – для двухзарядных ионов.
* коэффициент селективности, означающий способность электрода обратимо реагировать на активность определяемого иона А+. Когда КА/В ˂ 1, электрод селективен к иону А+, а не к мешающему иону В+.

Потенциометрические коэффициенты селективности могут быть определены двумя методами:

1) метод биионных потенциалов (БИП), заключающийся в измерении ЭДС гальванического элемента последовательно в растворе, содержащем основной ион А+, а затем в растворе, содержащем мешающий ион В+.

2) метод смешанных растворов, заключающийся в измерении ЭДС гальванического элемента в смешанных растворах с постоянным содержанием постороннего иона В+ (фоном) и переменной концентрацией основного иона А+.

В ионометрии часто используют электрод с пластифицированной мембраной. В состав мембраны входят растворитель-пластификатор, электродноактивное вещество (ЭАВ) и полимерная матрица, чаще всего, из поливинилхлорида (ПВХ).

В качестве электродноактивных веществ в ионометрии могут быть использованы липофильные ионообменники (аниониты или катиониты) или специфические комплексообразователи (ионофоры, нейтральные переносчики). Селективность, характерная для мембран на основе ионообменников, определяется изменением энергии сольватации при переносе определяемых ионов из водных растворов в фазу мембраны и располагаются в ряд Гофмейстера для анионов (18):

ClO4- > IO4- >SCN- >I- >Sal->NO3- > Br- > NO2- > Cl- > SO42- > HPO42- (18)

и для катионов (19) [10]:

Cs+>Rb+>K+>Na+>Li+ (19)

Однако порфирины, ввиду их уникальных свойств, способны изменять ряд селективности Гофмейстера [23].

### *2.2.2. Влияние различных факторов на электрохимические характеристики мембран на основе металлопорфиринов*

#### Влияние растворителя-пластификатора

Для ионообменных мембран большое значение имеет выбор растворителя-пластификатора, влияющего на селективность вследствие способности сольватировать ионы. По этому признаку растворители условно делят на 3 группы: проявляющие катионную или анионную функцию, или инертные растворители [24].

Зачастую растворители могут в одних условиях сольватировать катионы, а в других – анионы. Так, например, анионселективная мембрана содержит протонодонорный растворитель, т.е. способный образовывать водородные связи. Он хорошо сольватирует анионы F-, Cl- и ОН- ввиду особо сильного взаимодействия протонодонорных растворителей с небольшими по размеру ионами, а для больших анионов типа I-, SCN- влияние водородных связей так сильно не проявляется, поэтому процесс сольватации протекает хуже [25].

Мембраны, не содержащие электродноактивное вещество и пластифицированные эфирами дикарбоновых кислот, называются «фоновыми» и имеют слабую катионную функцию [26].

Таким образом, природа растворителя-пластификатора сильно отражается на электрохимических характеристиках электрода, а именно время отклика, предел обнаружения. Широкое применение получили такие органические растворители, как дибутилфталат (ДБФ) и орто-нитрофенилоктиловый эфир (о-НФОЭ), так как электроды на основе этих растворителей обладают лучшими электрохимическими характеристиками, такими как: время отклика, предел обнаружения [27].

#### Влияние концентрации электродноактивного вещества

В качестве электродноактивного вещества в составе мембраны может выступать металлопорфирин, концентрация которого оказывает влияние на электрохимические характеристики мембраны, а именно отклик электрода на изменение концентрации электролита. Варьирование концентрации порфирина в мембране [28] показывает, что его содержание ˃ 2 вес % дает сверхнернстовскую зависимость, в то время как мембрана с концентрацией 1 вес % имеет величину наклона линейного участка 55-60 мВ/дек, близкую к теоретической нернстовской функции, т.е. это наиболее оптимальная концентрация ЭАВ.

Поэтому чаще всего в методиках предлагается состав мембран [23]:

1 вес % - ЭАВ,

33 вес % - ПВХ,

66 вес % - пластификатор.

Состав мембран с предложенным содержанием компонентов является оптимальным.

#### Влияние рН раствора

ОН--группа является наиболее комплексообразующей и оказывает влияние на величину углового коэффициента зависимости E = f(-lga±МА) и область электродной функции. Вследствие этого особенно важно контролировать рН, а также необходимо определить интервал независимости потенциала электрода от рН раствора электролита [29].

Нельзя не учитывать и взаимодействия ПВХ-матрицы и растворителя- пластификатора мембраны, которые вносят свой вклад в зависимость от pH. ПВХ, как правило, не лишен анионных примесей − побочных продуктов полимерного синтеза. Растворители же, как уже отмечалось, сами могут обладать ионообменными свойствами. Обычно для того, чтобы нивелировать эти эффекты подбор растворителя проводят на основании результатов исследования так называемых «фоновых» мембран – мембраны без ЭАВ [30].

## 2.3. Кислотно-основные свойства ZrTPPCl2

Объектом исследования в настоящей работе является ZrTPPCl2 (рис.7).

Геометрическая структура молекулы данного вещества отличается от большинства металлопорфиринов [31]. Центральный атом, несущий большой формальный заряд (+4) приподнят над плоскостью порфиринового кольца, и все экстралиганды, соответственно, располагаются по одну сторону ароматической системы.



**Рис 7.** *Структура координационного узла ZrTPPCl2*.

Природа атома циркония определяет склонность тетрафенилпорфирина циркония (IV) дихлорида к гидролизу с заменой хлорид-ионов на оксо-группу, что подтверждается данными спектрофотометрии [32].

В щелочных средах, по-видимому, происходит дополнительная координация цирконилпорфирином гидроксил-иона с образованием отрицательно заряженного комплекса:

|  |  |
| --- | --- |
| Zr=O(ТРР) + OH− c [Zr=O(ТРР)(OH)]− (20) | ( |

Наличие избытка отрицательных зарядов в фазе мембраны способствует электростатическому «втягиванию» катионов в мембрану, благодаря чему образуется ионообменное равновесие, которое, в общем виде можно записать таким образом (рис.8):

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

**Рис 8.** *Ионообменное равновесие для ZrTPPCl2 в щелочной среде.*

Таким образом, для системы цирконий−вода, можно сделать вывод, что в водном растворе с 1 < pH 4 уже нет ионов Zr4+, а лишь ионы цирконила [Zr=O]2+ [31]. С ростом pH происходит осаждение гидратированной окиси циркония (ZrO2⋅2H2O), и, наконец, в сильнощелочных средах (pH ≈13) происходит образование цирконат-ионов (HZrO3−) (рис.9).

Авторы статьи [32] считают, что pH внутри мембраны выше, чем у водного раствора, соприкасающегося с ней, и поэтому Zr(ТРР)Cl2, находящийся в фазе мембраны, может оставаться в негидролизованной форме при вымачивании электродов в растворах даже с pH < 1. Спектрофотометрические исследования процессов гидролиза проводились Zr(ТРР)Cl2 в разных органических растворителях [33] методом двухфазного фотометрического титрования D=f(pH) и позволило определить наличие изобестической точки – области сосуществования в растворе двух форм металлопорфирина одновременно, что подтверждает отсутствие ступенчатого гидролиза металлопорфирина. Следовательно, образование цирконилпорфирина происходит, минуя стадию образования смешанного комплекса Zr(ТPP)(Cl)OH, по уравнению (21):

|  |  |
| --- | --- |
| Zr(ТРР)Cl2 + H2O ⬄ Zr=O(ТРР) + 2HCl (21) |  |

При образовании цирконила, по-видимому, происходит некоторое втягивание атома циркония в плоскость N4. Резко возрастает прочность σ-связи Zr−N, что согласно теории электронных эффектов координации [32] приводит к гипсохромному сдвигу полосы поглощения [33].



**Рис 9.** *Общая схема процессов для ZrTPPCl2.*

В данной работе исследование кислотно-основных свойств тетрафенилпорфирина циркония (IV) дихлорида проводилось двумя методами: двухфазным спектрофотометрическим титрованием и потенциометрическими измерениями.

# 3. Экспериментальная часть

## 3.1. Объекты исследования, свойства реагентов

**Таблица 1:** *Физико-химические характеристики используемых в работе веществ.*

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Название вещества | Структурная формула | М | Tкип, С0 |  |
| тетрафенилпорфирин циркония (IV) дихлорид (ZrTPPCl2) |  | 774,2 | - | - |
| тетрагидрофуран  (ТГФ) |  | 72,1 | 65,6 | 1,4050 |
| дибутилфталат  (ДБФ) |  | 278,4 | 340,7 | 1,4925 |
| трис-(оксиметил)-аминометан  ТРИС | C4H11O3N | 121,14 | 175 | - |
| хлороформ | CHCl3 | 119,378 | 61,2 | 1,4455 |
| поливинилхлорид  (ПВХ) | [- CH2 - CHCl -]n | 9 —170 тыс. |  |  |

В работе использовались растворы электролитов NaCl различной концентрации, 0,1М растворы KCl, LiCl, NH4Cl, приготовленные из солей марки «х.ч.» и «о.с.ч.». В качестве буферного раствора использовали буфер ТРИС - трис-(оксиметил)-аминометан, pH=9.72***.***

Для изготовления мембран использовали ПВХ марки С-66, ДБФ, ТГФ, ЭАВ –тетрафенилпорфирин циркония (IV) дихлорид.

### 3.2. Спектрофотометрическое двухфазное титрование

Двухфазное титрование в системе водный раствор электролита – органический растворитель часто используется, так как этот метод позволяет определять кислотность органических растворителей, разделять элементы экстракционным методом или оценивать константы диссоциации кислот и оснований, плохо растворимых в воде [30].

Для проведения спектрофотометрического двухфазного титрования с одновременным контролем рН среды необходимо было подготовить к работе хлорсеребрянный и стеклянный электроды, свежеперегнанный хлороформ и водные растворы с различной концентрацией фонового электролита NaCl на фоне буферного раствора ТРИС.

*Подготовка хлорсеребряного электрода*

В качестве электрода сравнения был использован хлорсеребряный электрод.

Для хлорсеребряного электрода внутренним и внешним раствором выступал насыщенный KCl, который был приготовлен путем смешивания в колбе дистиллированной воды и твердого KCl до получения насыщенного раствора. В насыщенном растворе KCl вымачивали и хранили хлорсеребряный электрод.

Перегонка хлороформа

Для снятия спектров поглощения ZrTPPCl2 и проведения спектрофотометрического анализа металлопорфирин растворяли в очищенном свежеперегнанном CHCl3.

В плоскодонную колбу наливали хлороформ, сушили над CaCl2 в течение нескольких дней.

Установка для перегонки при атмосферном давлении:

* на плитке перегонная круглодонная колба с хлороформом и кипелками,
* дефлегматор,
* обратный холодильник,
* алонж,
* приемная колба,
* термометр.

При нагревании в перегонной колбе температура начинает стремительно подниматься, и в приемную колбу поступают первые капли предгона, которые мы убираем. Когда температура кипения достигла 61 ОС (Ткип хлороформа) меняем приемную колбу и перегоняем всё вещество, но не досуха.

По окончанию перегонки сначала необходимо дождаться остывания системы, и только после этого можно разбирать установку.

Подготовка стеклянного электрода

Постоянный контроль рН водной среды проводился с помощью стеклянного электрода марки ЭСЛ-41Г-07. Для хранения электроды были помещены в приготовленный раствор соляной кислоты HCl концентрации 0,1М.

Для приготовления раствора соляной кислоты концентрации 0,1М в мерную колбу на 1000 см3 выливали фиксанал с соляной кислотой (С HCl = 0,1моль/дм3 или 0,1 М) и добавляли дистиллированную воду до метки. В стакан с приготовленным раствором HCl 0,1М помещали стеклянный электрод на хранение.

Стеклянный электрод был предварительно откалиброван по буферным растворам, приготовленным из фиксаналов.

Для калибровки стеклянного электрода использовалась следующая схема гальванического элемента (III):

   (III)

Контакты от обоих электродов подключали к каналам измерительного устройства (преобразователь ионометрический И-500), погрешность которого составляет ±0,1мВ.

**Таблица 2:** *Химические характеристики стандарт-титров.*

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Хим состав стандарт-титров | | Концентрация вещества,  С, моль/кг | Номинальное значение pH при 250С |
| 1 | KH3(C2O4)2  тетраоксолат калия | 0,05 | 1,65 |
| 2 | KHC4H4O6 гидротартрат калия | насыщенный при 250С | 3,56 |
| 3 | KHC8H4O4 гидрофталат калия | 0,05 | 4,01 |
| 4 | KH2PO4 дигидрофосфат К  NaHPO4 гидрофосфат Na | 0,025  0,025 | 6,86 |
| 5 | Na2B4O7 \* 10H2O тетраборат Na десятиводный | 0,01 | 9,18 |

Для стеклянного электрода была построена зависимость ЭДС гальванического элемента от рН буферных растворов и определен угол наклона прямой, который составил 55,5 мВ/дек (230С), что говорит нам о возможности использования данного стеклянного электрода в дальнейшей работе.



**Рис 10.** *Зависимость ЭДС от рН буферных растворов для стеклянного электрода.*

Подготовка буферных растворов для двухфазного титрования

Система для спектрофотометрического двухфазного титрования состояла из двух фаз: ZrTPPCl2 в хлороформе, и водная фаза. В качестве трех водных фаз выступали растворы с различной концентрацией фонового электролита NaCl на фоне буферного раствора ТРИС:

0,01M ТРИС

0,01M NaCl на фоне 0,01M ТРИС

0,1M NaCl на фоне 0,01M ТРИС

Для приготовления этих растворов на аналитических весах взвешивали необходимые количества NaCl и ТРИС, высыпали в мерную колбу на 1л и доводили до метки дистиллированной водой.

*Спектр ZrTPPCl2 в хлороформе*

Для снятия спектра поглощения меаллопорфирина, растворенного в хлороформе, в спектрофотометр марки Shimadzu UV-1650 помещали 2 кварцевые кюветы: первая кювета содержала чистый CHCl3, вторая - ZrTPPCl2 в CHCl3. Кюветы закрывали крышками, чтобы не испарялся хлороформ и не изменялась концентрация металлопорфирина.

Возможности работы спектрофотометра марки Shimadzu UV-1650 отвечают значениям оптической плотности в интервале [0; 3], что дает наименьшую погрешность спектрофотометрического эксперимента [29]. Пик полосы поглощения металлопорфирина на линии полосы Соре намного интенсивнее пиков в интервале больших длин волн, поэтому были приготовлены 2 раствора металлопорфирина в хлороформе с разными концентрациями: один - для анализа МР в длинноволновой области спектра, а другой – для исследования пика Соре металлопорфирина. Все спектры снимались в интервале длин волн λ=700-235 нм с шагом 0,1нм при быстрой скорости сканирования.

### *Методика спектрофотометрического двухфазного титрования*

Определение влияния рН среды на кислотно-основные свойства ZrTPPCl2 проводилось методом спектрофотометрического двухфазного титрования с постоянным контролем рН среды.

При проведении двухфазного спектрофотометрического титрования с одновременным контролем рН среды несмешивающимся с водой органическим растворителем выступал хлороформ, в котором хорошо растворяется ZrTPPCl2 [30]. В течение всего опыта необходимо минимизировать испарение хлороформа, так как это влияет на концентрацию металлопорфирина в растворе.

В электрохимическую ячейку помещали ZrTPPCl2, растворенный в хлороформе, и водный раствор электролита. При перемешивании магнитной мешалкой проводили титрование соляной кислотой различной концентрации. Титрование проводили из щелочной области в кислую постепенно с шагом рН ≈ 0,3. С помощью иономера И-130 в гальваническом элементе (IV) отслеживали показания рН водного раствора электролита.



 (IV)

Критерий установления межфазного равновесия – постоянство во времени показаний ЭДС. После достижения равновесия останавливали перемешивание, двухфазная система расслаивалась, отбирали органическую фазуа, содержащую МР, снимали спектр поглощения порфирина ZrTPPCl2 на спектрофотометре марки Shimadzu UV-1650.

## 3.3. Изготовление пластифицированных мембран

Для разработки пленочного электрода на основе ZrTPPCl2 была приготовлена пластифицированная мембрана следующего состава:

**Таблица 3:** *Физико-химические характеристики компонентов мембраны.*

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Название вещества | Весовой процент % | Масса, г | Молекулярная масса, М, г/моль | Температура кипения,  Ткип, ОС |
| ТГФ |  | 5-6 мл | 72,1 | 65,6 |
| ДБФ | 66 | 1 | 278,4 | 340,7 |
| ПВХ | 33 | 0,5 | 9 —170 тыс. |  |
| ZrTPPCl2 (ЭАВ) | 1 | 0,015 | 774,2 |  |

Корпусами мембранных электродов являлись ПВХ-трубки, торцы которых были отполированы на вращающемся диске до ровной поверхности.

При соотношении реагентов, приведенном в таблице 3, в чашке Петри диаметром d=5см пленка имеет оптимальную одинаковую по всему периметру толщину ≈ 0,3 мм.

В бюкс с ДБФ при перемешивании на магнитной мешалке приливали 5-6 мл ТГФ. Взвешенный на аналитических весах ПВХ постепенно высыпали в бюкс таким образом, чтобы не образовался полимерный клубок. После его растворения добавляли ЭАВ. Перемешивание продолжали до тех пор, пока смесь не стала однородной.

Затем выливали раствор в чашку Петри, ставили на ровную поверхность, накрывали фильтровальной бумагой и оставляли на несколько дней до полного испарения ТГФ.

Из полученной эластичной пленки вишневого цвета равномерной толщины ≈ 0,3 мм вырезали диски диаметром около 6 мм и клеили к торцам ПВХ-трубок специальным клеем, изготовленным из ПВХ и ТГФ. Проверяли, чтобы между мембраной и торцом трубки не было полостей. После полного высыхания клея электроды заполняли раствором 0,1М NaCl и вымачивали в том же растворе.

## 3.4. Потенциометрические измерения

В данной работе проводили изучение электрохимических свойств электрода с пластифицированной мембраной на основе ZrTPPCl2: поведение электродной функции мембран, определение области независимости потенциала электрода от рН среды, определение коэффициентов селективности для мембран на основе ZrTPPCl2.

Для потенциометрических измерений использовали гальванический элемент с мембранным электродом на основе ZrTPPCl2 (V):

 (V)

Электродный потенциал пленочного электрода выражается суперпозицией всех межфазных потенциалов в нем. Обращая внимание на селективность мембраны только для однозарядных ионов X и Y, можно получить выражение для электродного потенциала [18] (22):

 (22), где ;

Е0 – стандартное значение ЭДС гальванического элемента, сумма всех граничных скачков потенциала, который не зависит от содержаний X и Y.

В работе использовались приготовленные растворы электролитов на фоне буфера 0,01M ТРИС с различным содержанием NaCl: 0,001M; 0,005M; 0,01M; 0,1M; 1M; также 0,1M растворы LiCl, KCl, NH4Cl.

### *3.4.1. Исследование влияния рН*

Исследование влияния рН растворов электролитов на потенциал пленочного электрода на основе ZrTPPCl2 проводилось путем титрования различных по составу водных растворов (аналогичных электролитам в двухфазном спектрофотометрическом титровании) соляной кислотой с шагом рН≈0,3. Для определения значений потенциала мембранного электрода использовали иономер И-130, а для контроля значений рН среды откалиброванный стеклянный электрод марки ЭСЛ-41Г-07. Схема гальванического элемента (III):

  (III)

### *3.4.2. Определение коэффициентов селективности*

Влияние мешающих ионов рассматривалось путем определения коэффициентов селективности методом биионных потенциалов (БИП) с помощью гальванического элемента (V) в 0,1 М растворах основного и влияющего иона на фоне 0,01 М ТРИС, а именно в растворах LiCl, KCl и NH4Cl по отношению к раствору NaCl.

 (V)

Предположим, что мембрана селективна только для однозарядных ионов X и Y. Метод БИП подразумевает определение потенциала электрода для каждого из растворов в отдельности, то есть уравнение (17) для раствора, содержащего только ионы Х (aY = 0) принимает вид (23), а для раствора с aХ=0 соответственно (24):

 (23)

 (24)

Пренебрегая диффузионными потенциалами и находя разницу между двумя электродными потенциалами (23) и (24), приходим к следующему выражению (25):

 (25)

Если aY = aХ, то коэффициенты селективности могут быть рассчитаны по уравнению (26):

 (26)

По уравнению (26) были рассчитаны коэффициенты селективности.

# 4. Обсуждение результатов

## 4.1. Спектрофотометрическое двухфазное титрование

Изучение кислотно-основных свойств ZrTPPCl2 проводилось методом спектрофотометрического двухфазного титрования с постоянным контролем рН среды. Схема гальванического элемента (IV):



 (IV)

Перед проведением непосредственного двухфазного титрования были приготовлены два раствора металлопорфирина в хлороформе и сняты их спектры. С помощью первого более разбавленного раствора MP+CHCl3 проводился анализ пиков полос поглощения в области полосы Соре, обладающих высокой интенсивностью, второй раствор с большей концентрацией МР в хлороформе использовался для исследования значительно менее интенсивных пиков в длинноволновой области спектров.

**а) б)**

**Рис 11.** *Спектры поглощения ZrTPPCl2 в хлороформе: а) полоса Соре, б) длинноволновая область.*

На рис. 11 указаны значения характеристических длин волн, при которых наблюдаются пики: 418 нм – полоса Соре, 543нм и 648 нм – длинноволновая область спектра.

Для определения влияния концентрации фонового электролита NaCl на кислотно-основные свойства ZrTPPCl2 при проведении двухфазного титрования использовались 3 раствора различного состава:

0,01M ТРИС (рН=9,72)

0,01M NaCl на фоне 0,01M ТРИС (рН=9,23)

0,1M NaCl на фоне 0,01M ТРИС (рН=9,00)

ТРИС является буфером, позволяющим фиксировать кислотность растворов.

Наиболее характеристичными для ZrTPPCl2 являются пики длинноволновой области спектра поглощения, поэтому их анализ особенно важен для изучения кислотно-основных равновесий. Поэтому начнем рассмотрение спектров поглощения в длинноволновой области.

Подготовленные растворы МР в хлороформе были приведены в контакт с водными растворами: 0,01M ТРИС (рН=9,72), 0,01M NaCl на фоне 0,01M ТРИС (рН=9,23), 0,1M NaCl на фоне 0,01M ТРИС (рН=9,00).

После длительного контакта, перемешивания на магнитной мешалке раствора ZrTPPCl2 в хлороформе с водными растворами 0,01M ТРИС (рН=9,72), 0,01M NaCl на фоне 0,01M ТРИС (рН=9,23), 0,1M NaCl на фоне 0,01M ТРИС (рН=9,00) на спектрах наблюдается увеличение интенсивности и небольшое смещение пика в длинноволновую область в сравнении со спектром ZrTPPCl2 в хлороформе до контакта с водными растворами (рис. 12 - 14).



**Рис 12.** *Спектр поглощения ZrTPPCl2 в хлороформе, до и после контакта с водной фазой 0,01М ТРИС (рН=9,72).*



**Рис 13.** *Спектр поглощения ZrTPPCl2  в хлороформе, до и после контакта с водной фазой 0,01М NaCl на фоне 0,01М ТРИС (рН=9,23).*



**Рис 14.** *Спектр поглощения ZrTPPCl2 в хлороформе, до и после контакта с водной фазой 0,1М NaCl на фоне 0,01М ТРИС (рН=9,00).*

Увеличение интенсивности пиков и их смещение в длинноволновую область (рис. 12-14) связано с изменением структуры металлопорфирина в щелочной области. До контакта с водными растворами электролитов металлопорфирин находился в форме ZrTPPCl2 , а после контакта он меняет свою структуру и в щелочной среде, по-видимому, образуется отрицательно заряженный комплекс [Zr=O(TPP)OH]- [20].

Спектры поглощения ZrTPPCl2 в CHCl3, находящегося в контакте с водным раствором 0,01М ТРИС (рН=9,72), при изменении рН среды от 9,72 до 2,11 представлены на рис. 15.



**Рис 15.** *Спектр поглощения ZrTPPCl2 в хлороформе, при значениях рН = 9,72 до 2,11 контактирующего водного раствора 0,01М ТРИС.*

Как видно на рис. 15, при уменьшении рН водного раствора электролита происходит увеличение оптической плотности. При движении рН от 9,72 до 6,74 на длине волны λ =552нм сдвиги пиков не наблюдаются, однако при изменении рН от 6,32 до 2,11 кроме увеличения интенсивности полос поглощения виден сдвиг пиков в более коротковолновую область до λ =547нм.

Спектры поглощения ZrTPPCl2 в CHCl3, находящегося в контакте с водным раствором 0,01М NaCl на фоне0,01М ТРИС (рН=9,23), при изменении рН среды от 9,23 до 1,39 представлены на рис. 16.



**Рис 16.** *Спектр поглощения ZrTPPCl2 в хлороформе, при значениях рН = 9,23 до 1,39 контактирующего с водным растворов 0,01М NaCl на фоне 0,01М ТРИС.*

При уменьшении рН от 9,23 до 6,22 при λ=544нм интенсивность пиков полос поглощения увеличивается, и сдвиги не обнаруживаются. При уменьшении рН водных растворов 0,01М NaCl на фоне 0,01М ТРИС от 5,84 до 1,39 наблюдается увеличение интенсивности полосы поглощения и ее сдвиг в более коротковолновую область до значения длины волны λ =538нм (рис. 16).

Спектры поглощения ZrTPPCl2, растворенного в хлороформе, при различных значениях рН контактирующего водного раствора 0,1М NaCl на фоне 0,01МТРИС (рН=9,00) представлены на рис. 17.



**Рис 17.** *Спектры поглощения ZrTPPCl2 в хлороформе, при значениях рН = 9,0 до 1,42 контактирующего водного раствора 0,1М NaCl на фоне 0,01М ТРИС.*

При уменьшении рН от 9,0 до 6,6 при λ=544нм интенсивность пиков полос поглощения увеличивается, и сдвиги не обнаруживаются. При уменьшении рН водных растворов 0,1М NaCl на фоне 0,01М ТРИС от 6,28 до 1,42 наблюдается увеличение интенсивности полосы поглощения и ее сдвиг в более коротковолновую область до значения длины волны λ =538нм (рис. 17).

Изменения в положении и интенсивности спектров поглощения при изменении рН среды можно объяснить тем, что в щелочной области ZrTPPCl2 присутствует в растворе в виде отрицательно заряженного комплекса [Zr=O(TPP)OH]-, при уменьшении рН, вероятно, происходит изменение структуры на [Zr=O(TPP)H2O], в которой вода выступает в качестве аксиального лиганда. В кислой области ZrTPPCl2 присутствует в растворе в виде ионов цирконила [Zr=O(TPP)]2+.

На спектрах (рис. 15-17) присутствуют две точки пересечения всех кривых поглощения - изобестические точки, Наличие двух изобестических точек подтверждает наше предположение, в растворе в кислой области ZrTPPCl2 находится в двух формах одновременно: [Zr=O(TPP)H2O] и [Zr=O(TPP)]2+.

На основании спектрофотометрических измерений были построены графические зависимости оптической плотности D от pH среды при фиксированных значениях λ (рис. 18-20).

**Таблица 4:** *Значения оптической плотности пиков спектральных кривых поглощения в зависимости от изменения рН=9,72÷2,11водного раствора 0,01М ТРИС (pH=9,72) при фиксированной длине волны λ=552нм.*

|  |  |
| --- | --- |
| pH водного раствора 0,01M ТРИС  (pH=9,72) | Оптическая плотность D при λ=552нм |
| 9,72 | 0,766 |
| 9,30 | 0,797 |
| 8,89 | 0,815 |
| 8,66 | 0,843 |
| 8,32 | 0,862 |
| 8,02 | 0,894 |
| 7,62 | 0,926 |
| 7,45 | 0,967 |
| 7,02 | 0,977 |
| 6,74 | 1,016 |
| 6,32 | 1,146 |
| 6,06 | 1,220 |
| 5,66 | 1,272 |
| 5,25 | 1,308 |
| 4,87 | 1,391 |
| 4,60 | 1,502 |
| 4,28 | 1,650 |
| 3,92 | 1,618 |
| 3,49 | 1,643 |
| 3,09 | 1,726 |
| 2,81 | 1,772 |
| 2,49 | 1,776 |
| 2,11 | 1,903 |



***Рис 18.*** *Зависимость оптической плотности D от рН водной фазы 0,01М ТРИС при фиксированном значении длины волны λ= 552 нм.*

На рис. 18 выделена область незначительной зависимости оптической плотности от рН водного раствора 0,01M ТРИС (pH=9,72), относящаяся к интервалу рН=8,66÷9,72.

**Таблица 5:** *Значения оптической плотности пиков спектральных кривых поглощения в зависимости от изменения рН=8,45÷1,42 при фиксированной длине волны λ=543нм.*

|  |  |
| --- | --- |
| pH водного раствора  0,1M NaCl + 0,01M ТРИС (pH=9,00) | Оптическая плотность D при λ=543 нм. |
| 8,45 | 1,298 |
| 8,20 | 1,314 |
| 7,90 | 1,337 |
| 7,66 | 1,330 |
| 7,40 | 1,320 |
| 7,15 | 1,303 |
| 6,90 | 1,292 |
| 6,60 | 1,283 |
| 6,28 | 1,293 |
| 5,70 | 1,363 |
| 5,35 | 1,421 |
| 5,09 | 1,492 |
| 4,79 | 1,545 |
| 4,50 | 1,611 |
| 4,20 | 1,641 |
| 3,96 | 1,667 |
| 3,68 | 1,686 |
| 3,34 | 1,706 |
| 3,00 | 1,720 |
| 2,60 | 1,737 |
| 2,37 | 1,751 |
| 2,11 | 1,774 |
| 1,88 | 1,791 |
| 1,42 | 1,815 |



**Рис 19.** *Зависимость оптической плотности D от рН водного раствора 0,1М NaCl на фоне 0,01М ТРИС (pH=9,00)при фиксированной длине волны* λ= 543 нм.

На рис. 20 выделена область незначительной зависимости оптической плотности от рН водного раствора 0,1M NaCl + 0,01M ТРИС (pH=9,00), относящаяся интервалу рН=6,28÷8,45.

**Таблица 6:** *Значения оптической плотности пиков спектральных кривых поглощения в зависимости от изменения рН=8,54÷1,39 при фиксированной длине волны λ=544нм.*

|  |  |
| --- | --- |
| pH водного раствора  0,01M NaCl + 0,01M ТРИС (pH=9,23) | Оптическая плотность D при λ = 544 нм |
| 8,54 | 0,700 |
| 8,22 | 0,701 |
| 7,87 | 0,704 |
| 7,50 | 0,699 |
| 7,17 | 0,704 |
| 6,90 | 0,699 |
| 6,58 | 0,698 |
| 6,22 | 0,679 |
| 5,84 | 0,667 |
| 4,90 | 0,661 |
| 4,47 | 0,672 |
| 4,05 | 0,682 |
| 3,68 | 0,685 |
| 3,36 | 0,693 |
| 2,97 | 0,694 |
| 2,49 | 0,697 |
| 1,78 | 0,710 |
| 1,39 | 0,690 |



**Рис 20.***Зависимость оптической плотности D от рН водной фазы 0,01М NaCl на фоне 0,01М ТРИС (pH=9,23)при фиксированном значении длины волны λ= 544 нм.*

На рис. 19 выделена область незначительной зависимости оптической плотности от рН водного раствора 0,01M NaCl + 0,01M ТРИС (pH=9,23), относящаяся интервалу рН=4,90÷8,54.

На рис. 18-20 в щелочной области наблюдается незначительная зависимость оптической плотности от рН среды, так как, скорее всего, в щелочной области ZrTPPCl2 присутствует в растворе в гидроксильной форме.

Увеличение концентрации фонового электролита NaCl значительно расширяет интервал значений рН, при которых наблюдается область незначительной зависимости оптической плотности от рН среды.

Для растворов ZrTPPCl2 в хлороформе были построены графические зависимости = f (pH), из которых по величине углового коэффициента наклона определены число частиц экстралиганда.

[Zr=O(TPP)OH]- + Н+ ⬄ [Zr=O(TPP)]2+ + Н2О (27)

Кажущиеся константы (pK) для реакции равновесия (27) могут быть найдены, если воспользоваться уравнением, связывающим оптические плотности n возможных форм c pH и pK:

 (28)

где D0— исходное максимальное значение оптической плотности ZrTPPCl2, Dx—экспериментально определяемая оптическая плотность, относящаяся к данной точке; Dl—минимальное конечное значение оптической плотности ZrTPPCl2, n – число частиц экстралиганда в реакции.

Зависимости = f (pH) для ZrTPPCl2 представлены на рис. 21-23.



***Рис 21.*** *Зависимости = f (pH) для ZrTPPCl2 и водного раствора 0,01М ТРИС (pH=9,72).*



***Рис 22.*** *Зависимости = f (pH) для ZrTPPCl2 и водного раствора 00,1М NaCl на фоне 0,01М ТРИС (pH=9,23).*



***Рис 23.*** *Зависимости = f (pH) для ZrTPPCl2 и водного раствора 0,1М NaCl на фоне 0,01М ТРИС (pH=9,00).*

Получили значение количества экстралигандов n=1 для раствора ZrTPPCl2 и водных растворов: 0,01M ТРИС (рН=9,72), 0,01M NaCl на фоне 0,01M ТРИС (рН=9,23), 0,1M NaCl на фоне 0,01M ТРИС (рН=9,00).

Кажущиеся константы гетерофазной реакции, рассчитанные по уравнению 26, приведены в таблице 7:

**Таблица 7.** *Рассчитанные значения кажущихся констант и чисел экстралигандов*

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ZrTPPCl2 + фон: | *n* | рК |
| 0,01M ТРИС | 1 | -2,7 |
| 0,01M NaCl +0,01M ТРИС | 1 | -1,9 |
| 0,1M NaCl +0,01M ТРИС | 1 | -2,3 |

Теперь приступим к рассмотрению спектров поглощения в области полосы Соре.

После длительного контакта и перемешивания на магнитной мешалке органической фазы ZrTPPCl2 в хлороформе с водными растворами 0,01M ТРИС (рН=9,35), 0,01M NaCl на фоне 0,01M ТРИС (рН=9,23), 0,1M NaCl на фоне 0,01M ТРИС (рН=8,97) на спектрах наблюдается увеличение интенсивности пика Соре в сравнении со спектром ZrTPPCl2 в хлороформе до контакта с растворами электролитов (рис 24 - 26).



**Рис 24.** *Спектр поглощения ZrTPPCl2 в хлороформе, до и после контакта с водной фазой 0,01М ТРИС (рН=9,35).*



**Рис 25.** *Спектр поглощения ZrTPPCl2 в хлороформе, до и после контакта с водной фазой 0,01М NaCl на фоне 0,01М ТРИС (рН=9,23).*



**Рис 26.** *Спектр поглощения ZrTPPCl2 в хлороформе, до и после контакта с водной фазой 0,1М NaCl на фоне 0,01М ТРИС (рН=8,97).*

На рисунке 24 наблюдается смещение пика соре на 1нм в область более коротких длин волн, в то время как на спектрах 25 и 26 пики до и после контакта с водной фазой электролита расположены на одной длине волны 418нм. Изменения на спектрах в области полосы Соре не являются информативными.

Спектры поглощения ZrTPPCl2 в CHCl3, находящегося в контакте с водным раствором 0,01М ТРИС (рН=9,35), при изменении рН среды от 9,35 до 1,48 представлены на рис. 27.



**Рис 27.** *Спектр поглощения ZrTPPCl2 в хлороформе, при значениях рН = 9,35 до 1,48 контактирующего водного раствора 0,01М ТРИС.*

Спектры поглощения ZrTPPCl2 в CHCl3, находящегося в контакте с водным раствором 0,01М NaCl на фоне 0,01М ТРИС (рН=9,23), при изменении рН среды от 9,23 до 1,39 представлены на рис. 28.



**Рис 28.** *Спектр поглощения ZrTPPCl2 в хлороформе, при значениях рН = 9,23 до 1,39, контактирующего водного раствора 0,01М NaCl на фоне 0,01М ТРИС.*

Спектры поглощения ZrTPPCl2 в CHCl3, находящегося в контакте с водным раствором 0,1М NaCl на фоне 0,01М ТРИС (рН=8,97), при изменении рН среды от 8,97 до 1,33 представлены на рис. 29.



**Рис 29.** *Спектр поглощения ZrTPPCl2 в хлороформе, при значениях рН = 8,97 до 1,33 контактирующего водного раствора 0,1М NaCl на фоне 0,01М ТРИС.*

На спектрах 27-29 при уменьшении рН из щелочной области в кислую наблюдается монотонное увеличение оптической плотности, не происходит сдвигов максимумов. Полученные результаты могут говорить о том, что не происходит образование димерных форм [32], [33].

## 4.2. Электрохимические свойства мембран на основе ZrTPPCl2

### *4.2.1. Потенциометрическое титрование*

ОН--группа является наиболее комплексообразующей и оказывает влияние на величину углового коэффициента зависимости E = f(-lga±XCl) и область электродной функции. Вследствие этого особенно важно контролировать рН, а также необходимо определить интервал независимости потенциала электрода от рН раствора электролита.

Методом потенциометрического титрования с постоянным контролем рН среды были определены области независимости потенциала пленочного электрода с мембраной на основе ZrTPPCl2 от рН среды.

Для определения влияния концентрации фонового электролита при проведении потенциометрического титрования использовались 3 раствора различного состава:

0,01M ТРИС (рН=8,85)

0,01M NaCl на фоне 0,01M ТРИС (рН=9,14)

0,1M NaCl на фоне 0,01M ТРИС (рН=8,95)

ТРИС является буфером, позволяющим фиксировать кислотность растворов. Схема гальванического элемента (V):

 (V)

При титровании в растворе электролита 0,01M ТРИС (рН=8,85) в интервале изменения значений рН от 8,85 до 7,96 наблюдается область незначительной зависимости потенциала электрода от рН среды (рис. 30).



**Рис 30.** *Зависимость потенциала электрода от рН (от 8.85 до 1.66) раствора электролита 0.01М ТРИС для мембран на основе ZrTPPCl2.*

Титрование в водном растворе 0,01M NaCl на фоне 0,01M ТРИС (рН=9,14) показало, что область независимости потенциала электрода от рН лежит в интервале 9,14 – 7,66 (рис 31).



**Рис 31.** *Зависимость потенциала электрода от рН (от 9.14 до 2.02) раствора электролита 0.01М NaCl на фоне 0.01М ТРИС для мембран на основе ZrTPPCl2.*

Титрование в водном растворе 0,1M NaCl на фоне 0,01M ТРИС (рН=8,95) показало, что область независимости потенциала электрода от рН лежит в интервале 8,95 – 6,22 (рис 32).



**Рис 32.** *Зависимость потенциала электрода от рН (от 8.95 до 2.00) раствора электролита 0.1М NaCl на фоне 0.01М ТРИС для мембран на основе ZrTPPCl2.*

На рис. 30-32 при уменьшении значений рН наблюдается увеличение значений ЭДС гальванического элемента. Кроме того видно влияние концентрации электролита NaCl на величину области незначительной зависимости потенциала электрода от рН среды: при увеличении концентрации электролита увеличивается область независимости потенциала электрода от рН фонового раствора.

В щелочной области в мембране происходит замена водорода группы –ОН в комплексе [Zr=O(TPP)OH]- на ион Na+ и образуется комплекс [Zr=O(TPP)ONa]-.

В результате эксперимента было обнаружено, что два независимых метода: двухфазное спектрофотометрическое и потенциометрическое титрования показывают аналогичные результаты: наблюдается зависимость оптической плотности и потенциала электрода от рН фонового раствора в кислой среде, незначительная зависимость оптической плотности и потенциала электрода от рН фонового раствора в щелочной среде и увеличение концентрации фонового электролита NaCl приводит к увеличению интервала незначительной зависимости оптической плотности и потенциала электрода от рН среды.

### *4.2.2. Исследование электродной функции мембран*

По результатам потенциометрического титрования определено, что электролит NaCl оказывает влияние на область независимости потенциала электрода на рН среды. Вследствие этого интересно определить, имеет ли пластифицированная мембрана электродную функцию на катион Na+.

Для обнаружения пределов функционирования электродной функции было проведено исследование поведения электродов на основе ZrTPPCl2 в растворах различных электролитов. Мембранные электроды на основе ZrTPPCl2 были откалиброваны по растворам NaCl разных концентраций: 0,001М ( рН=8,83); 5\*10-3М ( рН=8,99); 0,01М ( рН=8,92); 0,1М ( рН=8,79) и 1М ( рН=8,90). Несмотря на то, что разные растворы электролита имеют разные значения рН, все эти значения лежат в интервале независимости потенциала электрода от рН, поэтому можно определять ЭДС гальванического элемента в этих растворах.

Зависимость потенциала пленочного электрода от логарифма активности NaCl для электрода представлен на рис. 33 и имеет значение угла наклона 55,3 мВ/дек.



**Рис 33.** *Зависимость потенциала электрода от логарифма активности ионов Na+ для мембран ZrTPPCl2 при различных концентрациях NaCl.*

На рис. 33 видно, электродная функция сохраняется в интервале концентрации NaCl от 0.01М до 1М. В разбавленных растворах наблюдается отклонение от катионной функции.

### *4.2.3. Расчет коэффициентов селективности мембран*

Коэффициенты селективности для мембран на основе ZrTPPCl2 определялись методом биионных потенциалов для 0,1М растворов LiCl, KCl и NH4Cl на фоне 0,01М ТРИС.

**Таблица 8:** *Коэффициенты селективности для мембран на основе ZrTPPCl2, рассчитанные по метод биионных потенциалов.*

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| XCl | E, мВ | lg Kсел Na+/X+ | Ксел Na+/X+ |
| LiCl | 45 | -0,42 | 0,38 |
| KCl | 126 | +0,95 | 8,91 |
| NH4Cl | 93 | +0,39 | 2,45 |
| NaCl | 70 | 0 | 1 |

На основании рассчитанных коэффициентов селективности был определен ряд селективности для ионов относительно иона Na+ :

K+ ˃ NH4+  ˃ Na+ ˃ Li+

Электрод с пластифицированной мембраной на основе ZrTPPCl2 наиболее селективен к иону K+.

# 5. Выводы

1. Определено, что в кислой области ZrTPPCl2 присутствует в растворе в виде ионов цирконила [Zr=O(TPP)]2+. При увеличении значений рН происходит изменение структуры на [Zr=O(TPP)H2O], в которой вода выступает в качестве аксиального лиганда. В щелочной области ZrTPPCl2 присутствует в растворе в виде отрицательно заряженного комплекса [Zr=O(TPP)OH]-.

2. Методом спектрофотометрического титрования установлено, что для ZrTPPCl2 в хлороформе оптическая плотность в кислой и нейтральной областях значений рН имеет зависимость от рН среды, однако в щелочной области оптическая плотность имеет незначительную зависимость от рН водного раствора ТРИС при рН=9,72÷8,66; для водного раствора 0,01M NaCl на фоне ТРИС - в области рН=8,45÷6,28; а для водного раствора 0,1M NaCl на фоне ТРИС – в интервале рН=8,54÷4,90. Увеличение концентрации фонового электролита NaCl значительно увеличивает интервал значений рН, где наблюдается область незначительной зависимости оптической плотности ZrTPPCl2 в хлороформе от рН среды.

3. Обнаружено, что ZrTPPCl2 не образует димерных форм, существует в исследованном интервале pH в виде мономера.

4. Методом потенциометрического титрования определено, что в кислой и нейтральной областях значений рН ЭДС гальванического элемента зависит от рН среды, однако в щелочной области наблюдается незначительная зависимость потенциала электрода с мембраной на основе ZrTPPCl2 от рН среды: для водного раствора ТРИС - в области рН=8,85÷7,96; для водного раствора 0,01M NaCl на фоне ТРИС - в интервале рН=9,14÷7,66; а для водного раствора 0,1M NaCl на фоне ТРИС – в области рН=8,95÷6,22. Определено влияние концентрации электролита NaCl на величину области незначительной зависимости потенциала электрода от рН среды: при увеличении концентрации электролита увеличивается область независимости потенциала электрода от рН фонового раствора.

5. Установлено, что электроды с мембраной на основе ZrTPPCl2 проявляют катионную функцию в растворах NaCl в интервале концентраций от 0,01М до 1М, потенциометрический отклик составляет 55,3 мВ/дек.

6. Определены коэффициенты селективности мембранных электродов на основе ZrTPPCl2 методом БИП для ионов Na+, Li+, K+ и NH4+, на основании которых предложен ряд селективности:

Na+ ˃ K+ ˃ NH4+  ˃ Li+.

# 6. Список литературы

1. Шумилова Г.И., Валиотти А.Б., Макарычев-Михайлов С.М. Металлопорфирины в ионометрии // Успехи химии порфиринов. 2001. Т. 3. С. 321-322.

2. Березин Б.Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианинов. М. Наука. 1978. 280 с.

3. Аскаров К.А., Березин Б.Д., Евстигнеева Р.П. Порфирины: структура, свойства, синтез. М. Наука. 1985. 333с.

4. Eugenia Fagadar-Cosma, Hybrid nanostructures with tailored dimensions of pores exhibiting intensive absorption of light in the red-region - based on porphyrins, Institute of Chemistry Timisoara of Romanian Academy, 24 M. Viteazul Ave, 300223-Timisoara, Romania.

5. Физическая химия под редакцией Никольского Б.П. Л. «Химия». 1987. С. 519-644.

6. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии. Л.: Химия, 1991. 560 с.

7. Старикова А. А. Кислотно-основные свойства пара-, октаметил-, додекаметилзамещенных тетрафенилпорфиринов и функционирование мембран на их основе. Диссертация канд.хим.наук. Санкт-Петербург, СПбГУ, 2014. 103с.

8. Farhadi K., Maleki R., Hosseinzaden R. Y., Sharghi H., Shamsipur M. // Analytical sciences. 2004. V. 20. P. 805.

9. Kruk M.M., Starukhin A.S., Maes W. // Macroheterocycles. 2011. 4 (2) P. 69-79.

10. Meyerhoff M.E., Malinowska E., G´orski Ł. Zirconium(IV)-porphyrins as novel ionophores for fluoride-selective polymeric membrane electrodes. Analytica Chimica Acta. 2002. Vol. 468. P. 133-141.

11. Реестр лекарственных средств России. Энциклопедия лекарств. Издание шестое, переработанное и дополненное. Главный редактор Ю.Ф. Крылов. Москва «РЛС-2000» 1999.

12. Trinder P. // Biochem J. 1954. V. 57. P. 301.

13. Международная молодежная научная школа «Химия порфиринов и родственных соединений» в рамках фестиваля науки. Иваново. 2012. 143с.

14. Михельсон К.Н. Лекции по ионометрии. Санкт-Петербург. 2016.

15. Старикова Т.А., Шумилова Г.И., Валиотти А.Б. // Журнал Электрохимия 2013, Т. 49 №. 9, С. 960

16. Березин Б.Д., Ениколопян Н. С. Металлопорфирины. М. «Наука». 1988. C. 160.

17. Hodinar A., Jyo A. Contribution of membrane components to the overall response of anion carrier based solvent polymeric membrane ion-selective electrodes // Anal. Chem. 1989. Vol. 61. P. 1169-1171.

18. Десятая международная конференция по физической и координационной химии порфиринов и их аналогов (ICPC-10). Иваново. 2009. 209с.

19. Jurow M., Schuckman A.E., Batteas J.D., Drain C.M. Porphyrins as molecular electronic components of functionaldevices // Coordination Chemistry Reviews. 2010. Vol. 254. P. 2297-2310.

20. Койфман О.И., Мамардашвили Н.Ж., Антипин И.С. Синтетические рецепторы на основе порфиринов и их конъюгатов с каликсаренами. М. Наука. 2006. 246с.

21. Buchler J.W., Rohbock K.// Inorg. Nucl. Lett. 1972. V. 8, P.1073

22. Валиотти А.Б., Васильева О.Е., Трофимов М.А., Шумилова Г.И. // Тезисы докладов VII Международной конференции по химии порфиринов и их аналогов, Санкт-Петербург. 1995. С.155

23. The Porphyrins.// ed. Dolphin D. N.Y. - S.F. - L. Acad. Press. 1978. V.1

24. Березин Б.Д., Ломова Т.Н.// Журнал неорганической химии. 1981. Т. 26. № 2, С. 379

25. G´orski Ł., Malinowska E. Fluoride-selective sensors based on polyurethane membranes doped with Zr(IV)-porphyrins // Analytica Chimica Acta. 2005. Vol. 540. P. 159–165.

26. Pietrzak M., Meyerhoff M.E., Malinowska E. Polymeric membrane electrodes with improved fluoride selectivity and lifetime based on Zr(IV)- and Al(III)-tetraphenylporphyrin derivatives // Analytica Chimica Acta. 2007. Vol. 596. P. 201-209.

27. Santos E.M.G., Araujo A.N., Couto Cristina M.C.M., Montenegro M. Conceicao B.S. Construction and evaluation of PVC and sol-gel sensor membranes based on Mn(III)TPPCl. Application to valproate determination in pharmaceutical preparations // Anal Bioanal Chem. 2006. Vol. 384. P. 867-875.

28. Hodinar A., Jyo A. Thiocyanate Solvent Polymeric Membrane Ion-Selective Electrode Based on Cobalt(III) α, β, γ, δ-Tetraphenylporphyrin Anion Carrier // Chem Letters. 1988. Vol. 6. P. 993-996.

29. Аскаров А.К., Березин Б.Д., Быстрицкая Е.В.Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение, под ред. Н. С. Ениколопяна // М. «Наука». 1987. 384с.

30. Folk J.E. Porphyrins and Metalloporphyrins. New York. Elsevier. 1975. ch.8.

31. Mikalai M. Kruk, Alexander S. Starukhin, and Wouter Maes Macrocheterocycles 2011 4(2) 69-79.

32. Шумилова Г. И., Макарычев-Михайлов С.М.. Мембранные системы на основе хлорида цирконий (IV) тетрафенилпорфирина. Санкт-Петербург. СПбГУ. 22с.

33. Meyerhoff M.E., Malinowska E., G´orski Ł. Polymeric membrane electrodes with enhanced fluoride selectivity using Zr(IV)- porphyrins functioning as neutral carriers. Talanta. 2004. Vol.63. P. 101-107.