

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11:536.7

ТЕРМОХИМИЯ РАСТВОРЕНИЯ ТЕТРА-4-
КАРБОКСИМЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНОВ
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КОН ПРИ 298.15 К

© 2023 г. О. Н. Крутова^{а,*}, В. Е. Майзлиш^а, А. И. Лыткин^а, В. В. Черников^а,
А. В. Волков^а, А. Е. Федотова^а, П. Д. Крутов^а

^аИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

*e-mail: kdvkonkpd@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.05.2022 г.

После доработки 23.06.2022 г.

Принята к публикации 25.06.2022 г.

Получены комплексы тетра-4-карбоксифталоцианинов с медью и цинком, не растворимые в воде. Значения стандартных энтальпий образования соединений рассчитаны аддитивно-групповым методом, основанным на групповой систематике с классификацией фрагментов типа Бенсона, учитывающей влияние первичного окружения атомов. Термические эффекты растворения кристаллических тетра-4-карбоксиметаллофталоцианинов в водных растворах различной концентрации КОН (от 0.002 до 0.02 моль/л) при 298.15 К определяли прямым калориметрическим методом. Рассчитаны стандартные энтальпии образования продуктов диссоциации комплексов тетра-4-карбоксифталоцианинов с медью и цинком в водном растворе.

Ключевые слова: термодинамика, растворы, калориметр, энтальпия образования, константа диссоциации, фталоцианины

DOI: 10.31857/S0044453723020115, EDN: ECUSCJ

В настоящее время интенсивно развиваются исследования фталоцианинов (Pc) и их производных [1, 2]. Одним из направлений модификации Pc является введение различных заместителей в бензольные кольца соединений. Среди замещенных фталоцианинов особое место занимают карбоновые кислоты металлофталоцианинов. Они обладают растворимостью в слабощелочной среде и могут найти применение в различных областях науки и техники, например, в качестве красителей, катализаторов различных реакций, исходных соединений для синтеза термостойких полимеров, а также для получения производных карбоновых кислот [3–7].

В данной работе в качестве объекта исследования были выбраны комплексы тетра-4-карбоксифталоцианина с медью и цинком (рис. 1).

Хотя тетра-4-карбоксиметаллофталоцианины широко известны, однако термохимия их растворения в водных растворах щелочей не изучена. Эти соединения представляют большой научный и практический интерес, так как содержат координационные центры H_2N_4 (координационные центры MN_4 и $R-COOH$), обладающие высокой электроноакцепторной емкостью, сильно диф-

ференцированные по электронной природе катионов металлов.

Целью данной работы было определение стандартных энтальпий образования комплексов тетра-4-карбоксифталоцианина с медью и цинком и продуктов их диссоциации в водном растворе по тепловым эффектам растворения препаратов в водных растворах КОН при 298.15 К.

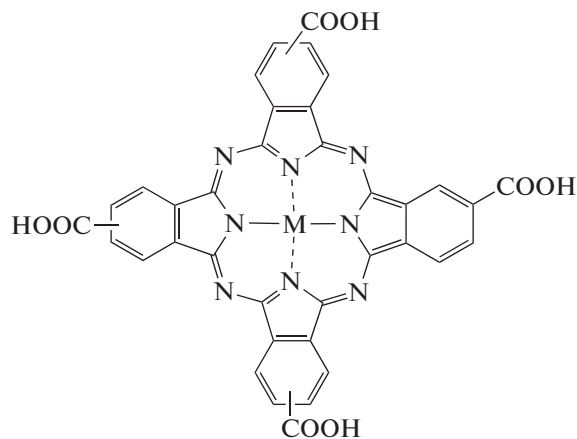


Рис. 1. Тетра-4-карбоксиметаллофталоцианины; M = Zn, Cu.

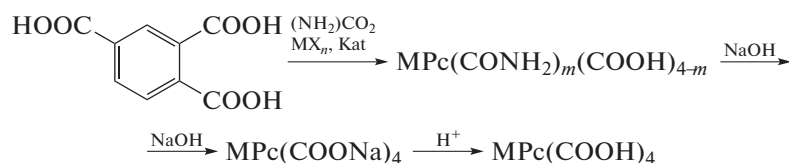


Схема 1. Полученные тетра-4-карбоксиметаллофталоцианины; M = Zn, Cu; X = CH₃COO, n = 2.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения тетра-4-карбоксиметаллофталоцианинов (H₄L) использовали модифицированный метод (схема 1) [8].

Смесь, состоящую из следующих компонентов: 0.005 кг (0.024 моль) тримеллитовой кислоты, 0.0078 кг (0.13 моль) мочевины, 0.00064 кг (0.012 моль) хлорида аммония, 0.00008 кг (0.0005 моль) молибдата аммония и 0.01 моль ацетата (для M²⁺) соответствующего металла тщательно перетирали. Ее выдерживали при перемешивании при температуре 473.15–493.15 К в течение пяти часов. После охлаждения темно-синий остаток растирали и промывали 5%-ным раствором соляной кислоты до бесцветных фильтратов, а затем водой до нейтральной среды. Продукт кипятили в 5%-ном спиртовом растворе щелочи 12 ч, фильтровали, осадок растворяли в воде и снова фильтровали. Фильтрат перед осаждением подкисляли соляной кислотой, которую промывали водой до нейтральной среды и отсутствия в промывных водах ионов хлора, сушили под вакуумом при температуре 373.15–383.15 К. Синтезированные комплексы очищали переосаждением из концентрированной серной кислоты с последующей экстракцией примесей ацетоном и этанолом в аппарате Сокслета.

Результаты элементного анализа выделенного продукта и определение его молекулярной массы: показывают, что продукт отвечает химической формуле: C₃₆H₁₆N₈O₈Zn (комплекс 1) (ИК-спектр, ν, см⁻¹: 1700 (COOH). Электронный спектр поглощения, ДМСО, λ_{max}, нм: 687); (комплекс 2) C₃₆H₁₆N₈O₈Cu (ИК-спектр, ν, см⁻¹: 1698 (COOH). Электронный спектр поглощения, ДМСО, λ_{max}, нм: 687). Результаты элементного анализа представлены в табл. 1.

Известно, что в результате темплатного синтеза образуется смесь рандомеров, разделение которых представляет собой сложную задачу. В нашем случае разделение и выделение индивидуальных рандомеров не проводилось.

Измерения проводились в калориметре с изотермической оболочкой, снабженном реакционным сосудом объемом 60 см³, электрической градуировкой при T = (293.15–308.15) ± 0.01 К и P = 100.5 ± 0.7 кПа и автоматической регистрацией температуры [9]. В качестве датчика температуры использовался термистор КМТ-14. Температурный контроль калориметрической ячейки осуществлялся в термостате, снабженном ПИД-регулятором с точностью 0.002 К. Датчиком температуры термостата служил платиновый термометр сопротивления. Калориметр калибровали по току. Объем калориметрической жидкости 42.83 мл. Рабочий объем ампулы 1–1.6 см³, максимальная термометрическая чувствительность калориметрической установки составила (0.5–2) × 10⁻² Дж мм⁻¹ шкалы самописца. Работу установки проверяли по интегральной энтальпии растворения кристаллического хлорида калия в воде и считали годной для измерения, если определяемое в ней значение Δ_{sol}H(∞H₂O) = -17.25 ± 0.06 кДж/моль отличалось от нормативного Δ_{sol}H(∞H₂O) = -17.22 ± 0.04 кДж/моль на 0.3% [10]. Доверительный интервал среднего значения ΔH рассчитывали с вероятностью 0.95.

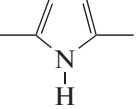
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Значения стандартных энтальпий образования тетра-4-карбоксиметаллофталоцианинов рассчитаны с использованием аддитивного группового метода, основанного на групповой систематике с классификацией фрагментов типа Бенсона, учитывающей влияние первичного окружения ато-

Таблица 1. Результаты элементного анализа комплексов тетра-4-карбоксиметаллофталоцианинов меди (комплекс 2), цинка (комплекс 1)

Комплекс 1	C	H	N	Комплекс 2	C	H	N
Найдено, %	56.9	2.2	14.6	Найдено, %	57.1	2.2	14.7
Вычислено, %	57.4	2.1	14.9	Вычислено, %	57.4	2.1	14.9

Таблица 2. Численные значения энергетических вкладов в значения энтальпии образования в соответствии с классификацией Бенсона [11–13]

№	Группы	<i>n</i>	$-\Delta_f H_{(кр)i}^\circ$, кДж/моль
1	(C)–COOH	4	-453.3 ± 2.3
2		4	329.9 ± 41.1
3	(C) ₃ –CH	12	19.9 ± 29.3
4	(C) ₄ –N	4	102.0 ± 64.3
5	(C) ₄ –C	4	9.4 ± 1.9
6	(C) ₄ –Zn	1	$2617.2 \pm 43.9^*$
7	(C) ₄ –Cu	1	$3048.2 \pm 43.4^*$

Примечание. Звездочкой отмечена энергия комплексообразования.

Величина энергетического вклада рассчитывается по формуле $E_{\text{compl}} = \Delta_f H_{(\text{Me-EP-I})}^\circ - \Delta_f H_{(\text{H}_2\text{EP-I})}^\circ$, где $\Delta_f H_{(\text{Me-EP-I})}^\circ$ – стандартная энтальпия образования комплекса 2,7,12,17-тетраметил-3,8,13,18-тетраэтилпорфина, кДж/моль; $\Delta_f H_{(\text{H}_2\text{EP-I})}^\circ$ – стандартная энтальпия образования 2,7,12,17-тетраметил-3,8,13,18-тетраэтилпорфина, кДж/моль; *n* – количество групп.

мов [11–13]. Расчет энтальпии сгорания и образования испытуемого соединения проводили по формуле:

$$\Delta_{\text{с(г)}} H_{(к)}^\circ = \sum_i^n A_i \Delta_{\text{с(г)}} H_i^\circ, \quad i = 1, 2, 3, \dots, n, \quad (1)$$

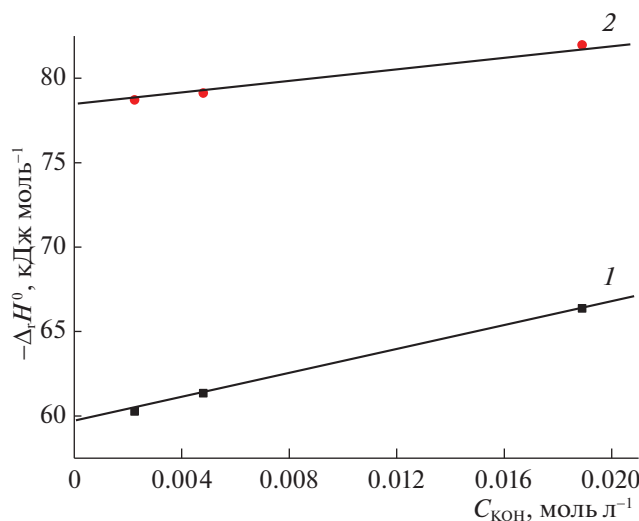
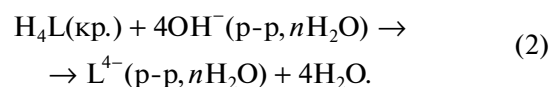


Рис. 2. Графическое определение теплового эффекта растворения частицы H_4L (кр.) в растворе КОН при бесконечном разведении; 1 – комплекс Zn, 2 – комплекс Cu.

где $\Delta_{\text{с(г)}} H_{(к)}$ – энергетический вклад в энтальпию сгорания (образования) определенной атомной группы, A_i – число таких атомных групп в молекуле, *n* – число типов атомные группы в молекуле.

В табл. 2 представлены исходные данные для расчета $\Delta_f H_{(кр)}^\circ = -2808.1$ кДж/моль (комплекс Zn) и $\Delta_f H_{(кр)}^\circ = -3239.4$ кДж/моль (комплекс Cu) исследуемых соединений.

Процесс растворения в растворе КОН можно представить следующей схемой:



Графическая экстраполяция теплот растворения исследуемых соединений в растворах гидроксида калия к нулевой ионной силе представлена на рис. 2. Экспериментальные данные приведены в табл. 3.

Тепловые эффекты растворения кислоты в растворе КОН при нулевой ионной силе рассчитывали по уравнению [14]:

$$\Delta_f H_i - \Delta Z^2 \psi(I) = \Delta_f H_i^\circ + bI, \quad (3)$$

где $\Delta_f H_i$ и $\Delta_f H_i^\circ$ – тепловые эффекты процесса (2) при конечных и нулевых значениях ионной силы.

Используя значения стандартных энтальпий образования гидроксид-иона $\Delta_f H^\circ(\text{OH}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{ст. с.}, 298.15 \text{ K}) = -230.04$ кДж/моль и воды в водном растворе $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298.15 \text{ K}) = -285.83$ кДж/моль, рекомендованный справочником [15], была рассчитана стандартная энтальпия образования депротонированного L_4^- аниона:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{L}^{4-}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{ст. с.}, 298.15 \text{ K}) = \\ = \Delta_f H^\circ(\text{H}_4\text{L}, \text{кр.}, 298.15 \text{ K}) + \\ + 4\Delta_f H^\circ(\text{OH}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{ст. с.}, 298.15 \text{ K}) + \\ + \Delta_f H_{(2)}^\circ - 4\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298.15 \text{ K}). \end{aligned} \quad (4)$$

Стандартные энтальпии образования частиц HL^{3-} , H_2L^{2-} , H_3L^- , H_4L в водном растворе рассчитывали по уравнениям:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{HL}^{3-}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{ст. гип.}, \text{недис.}, \\ 298.15 \text{ K}) = \Delta_f H^\circ(\text{L}^{4-}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{ст.}, \\ 298.15 \text{ K}) - \Delta_{\text{дис}} H^\circ(\text{HL}^{3-}, 298.15 \text{ K}), \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{L}^{2-}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{ст. гип.}, \text{недис.}, \\ 298.15 \text{ K}) = \Delta_f H^\circ(\text{HL}^{3-}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{ст.}, \\ 298.15 \text{ K}) - \Delta_{\text{дис}} H^\circ(\text{H}_2\text{L}^{2-}, 298.15 \text{ K}), \end{aligned} \quad (6)$$

Таблица 3. Энтальпия растворимости тетра-4-карбоксиметаллофталоцианинов в растворе КОН при различных концентрациях и $T = 298.15$ К

$m \times 10^{-3}$, г (комплекс Zn)	C_{KOH} , моль/л	$-\Delta_{\text{sol}}H$, кДж/моль	$m \times 10^{-3}$, г (комплекс Cu)	$-\Delta_{\text{sol}}H$, кДж/моль
0.0010	0.00205	60.13 ± 0.26	0.0011	78.73 ± 0.26
0.0015		60.25 ± 0.28	0.0013	78.85 ± 0.27
0.0012		60.28 ± 0.28	0.0012	78.68 ± 0.28
0.0021	0.00511	61.35 ± 0.25	0.0020	79.15 ± 0.25
0.0021		61.42 ± 0.28	0.0021	79.12 ± 0.27
0.0020		61.24 ± 0.25	0.0020	79.10 ± 0.25
0.0032	0.01866	66.38 ± 0.25	0.0031	81.98 ± 0.26
0.0032		66.36 ± 0.28	0.0031	82.00 ± 0.28
0.0031		66.35 ± 0.26	0.0031	81.91 ± 0.26

Таблица 4. Энтальпии ступенчатой диссоциации Рс при температуре 298.15 К (кДж/моль)

Процесс	$\Delta_r H_{\text{dis}}$ (комплекс Zn)	pK_i	$\Delta_r H_{\text{dis}}$ (комплекс Cu)	pK_i
$\text{H}_4\text{L} \rightarrow \text{H}_3\text{L}^- + \text{H}^+$	40.9 ± 1.5	3.54 ± 0.35	52.1 ± 1.8	4.56 ± 0.35
$\text{H}_3\text{L}^- \rightarrow \text{H}_2\text{L}^{2-} + \text{H}^+$	102.1 ± 1.7	5.89 ± 0.35	115.3 ± 1.7	6.21 ± 0.35
$\text{H}_2\text{L}^{2-} \rightarrow \text{HL}^{3-} + \text{H}^+$	121.4 ± 1.9	8.41 ± 0.35	134.8 ± 1.6	9.32 ± 0.35
$\text{HL}^{3-} \rightarrow \text{L}^{4-} + \text{H}^+$	180.9 ± 1.6	10.22 ± 0.35	226.7 ± 1.9	11.65 ± 0.35

$$\Delta_r H^\circ(\text{H}_3\text{L}^-, \text{p-р, H}_2\text{O, ст., гип., недис., 298.15 K}) = \Delta_r H^\circ(\text{H}_2\text{L}^{2-}, \text{p-р, H}_2\text{O, ст., 298.15 K}) - \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{H}_3\text{L}^-, 298.15 K), \quad (7)$$

$$\Delta_r H^\circ(\text{H}_4\text{L, p-р, H}_2\text{O, ст., гип., недис., 298.15 K}) = \Delta_r H^\circ(\text{H}_3\text{L}^-, \text{p-р, H}_2\text{O, ст., 298.15 K}) - \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{H}_4\text{L, 298.15 K}). \quad (8)$$

Значения $\Delta_{\text{dis}} H(\text{H}_4\text{L, 298.15 K})$; $\Delta_{\text{dis}} H(\text{H}_3\text{L}^-, 298.15 K)$, $\Delta_{\text{dis}} H(\text{H}_2\text{L}^{2-}, 298.15 K)$, $\Delta_{\text{dis}} H(\text{HL}^{3-}, 298.15 K)$, были рассчитаны с помощью компьютерной программы HEAT [16, 17]. Программа HEAT предназначена для обработки данных калориметрических измерений с целью расчета констант равновесия и тепловых эффектов реакций в растворах. Помимо матрицы стехиометрических коэффициентов, логарифмов констант равновесия и общих концентраций базисных частиц в начальном и конечном состояниях, в расчет вводят экспериментально определенные изменения энтальпии, $\Delta H'_{\text{экс}}$ и известные мольные тепловые эффекты $\Delta_r H$. Для изучаемых реакций в расчет вводят оценочные значения $\lg K$, приближенные значения $\Delta_r H$ вводить не требуется. Расчет $\Delta_r H$ изучаемых реакций проводится путем минимизации функции вида:

$$F = \sum (\Delta H'_{\text{экс}} - \Delta H'_{\text{расч}})_i^2 \omega_i, \quad (9)$$

где $\Delta H'_{\text{экс}}$ — изменение энтальпии системы в результате протекания исследуемых реакций. Минимизируемая функция F представляет собой остаточную сумму квадратов отклонений при решении системы линейных уравнений методом взвешенных наименьших квадратов. Полученные значения представлены в табл. 4.

Авторы [18–20] проанализировали изменения сольватационных характеристик некоторых металлопорфиринов в зависимости от электронной структуры металла — комплексообразователя, структуры лиганда и природы растворителя. Для того чтобы проанализировать полученные данные, необходимо накопить достаточный экспериментальный материал. В частности, можно отметить, что, в отличие от меди, комплексы цинка обладают меньшими экзотермическими эффектами. Основной причиной этих различий является благоприятная электронная структура иона $\text{Cu}^{2+} 3d^9$, которая позволяет согласовывать порфириновый лиганд без затрат энергии. Цинк имеет стабильную орбиталь $3d^{10}$ и может использовать свои вакантные орбитали $4sp^2$ и $4d_{x^2-y^2}$ для образования четырех связей Zn–N в плоскости xy . В то же время образуются менее стабильные комплексы ZnPc

Таблица 5. Стандартные энтальпии образования Рс и продуктов его диссоциации в водном растворе (кДж/моль)

Частицы	Состояние	$\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$, (комплекс Zn)	$\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$, (комплекс Cu)
H_4L	кр.	2808.1 ± 2.9	3239.4 ± 2.9
	р-р, H_2O , ст. с., гип. недис.	2645.7 ± 2.9	3011.8 ± 2.9
H_3L^-	р-р, H_2O , ст. с., гип. недис.	2686.6 ± 2.9	3063.9 ± 2.9
H_2L^{2-}	р-р, H_2O , ст. с., гип. недис.	2788.7 ± 2.9	3179.2 ± 2.9
HL^{3-}	р-р, H_2O , ст. с., гип. недис.	2910.1 ± 2.9	3313.9 ± 2.9
L^{4-}	р-р, H_2O , ст. с.	$3090.9.1 \pm 2.9$	3540.7 ± 2.9

внешней орбиталью, что было отмечено авторами [18–20].

Термодинамические характеристики растворения фталоцианина позволят нам получить много полезной информации о состоянии Рс в растворах. Значения стандартной энтальпии образования Рс в водном растворе получены в данной работе впервые. Они являются ключевыми величинами в термохимии Рс и открывают возможность проведения строгих термодинамических расчетов в системах с Рс. Приведенные значения термодинамических характеристик существенно пополняют банк термохимических данных для фталоцианинов. Полученные значения представлены в табл. 5.

Работа выполнена в Научно-исследовательском институте термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета в рамках государственного задания (09-ГЗ-23), проект № FZZW-2023-0008. Исследование выполнено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГУХТ (при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, грант № (075-15-2021-671)).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Islam Z.U., Tahir M., Syed W.A., Aziz F. et al. // *Energies*. 2020. V. 13. № 4. P. 962. <https://doi.org/10.3390/en130409621>
2. Pollog T., Furtuna V., Rotaru C., Rusnac R. et al. // *Int. J. Electr. Comput. Eng.* 2018. V. 6. № 1. P. 40.
3. Koifman O.I. et al. // *Macroheterocycles*. 2020. V. 13. № 4. P. 311. <https://doi.org/10.6060/mhc200814k>
4. Березин Д.Б., Макаров В.В., Знойко С.А., Майзлиш В.Е. и др. // *Менделеевские сообщения*. 2020. Т. 30. С. 621. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.09.023>
5. Лебедева Н.Ш., Юрина Е.С., Губарев Ю.А., Майзлиш В.Е. // *Биоорган. Химия*. 2016. Т. 42. V. 1. P. 36. <https://doi.org/10.7868/S0132342315050140>
6. Mashazi P.N., Westbroek P., Ozoemena K.I., Nyokong T. // *Electrochim. Acta*. 2007. V. 53. P. 1858–1869. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.08.044>
7. Masilela N., Nyokong T. // *Dyes Pigm.* 2010. V. 84. P. 242. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2009.09.011>
8. Weber J.H., Busch D.H. // *Inorg. Chem.* 1965. V. 4. № 4. P. 469. <https://doi.org/10.1021/ic50026a007>
9. Lytkin A.I., Chernikov V.V., Krutova O.N., Skvortsov I.A. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2017. V. 130. P. 457. <https://doi.org/10.1007/s10973017-6134-6>
10. Wadsö I., Goldberg R.N. // *Pure Appl. Chem.* 2001. V. 73. P. 1625. <https://doi.org/10.1351/pac200173101625>
11. Тахистов А.В., Пономарев Д.А. *Органическая масс-спектрометрия*. С.-Петербург.: ВВМ, 2002. 346 с.
12. Закиров Д.Р., Базанов М.И., Волков А.В., Семейкин А.С. и др. // *Журн. физ. химии*. 2000. Т. 74. № 10. P. 1899.
13. Закиров Д.Р., Базанов М.И., Волков А.В., Семейкин А.С. // Там же. 2001. Т. 75. № 12. P. 2296.
14. Васильев В.П., Кочергина Л.А., Крутова О.Н. // Там же. 2003. Т. 77. № 12. P. 2145.
15. Термические константы веществ / Спр. под ред. В.П. Глушко Вып. III. М.: ВИНТИ. 1965–1971.
16. Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В. // *Математические задачи химической термодинамики*. Новосибирск: Наука. 1985. С. 219.
17. Тунина Е.Ю., Крутова О.Н., Lytkin A.I. // *Thermochim. Acta*. 2020. V. 690. P. 178704. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178704>
18. Березин М.Б., Пашанова Н.А., Чернова О.М., Березин Д.Б. и др. // *Журн. физ. химии*. 2001. Т. 75. № 8. P. 1370.
19. Березин М.Б., Чернова О.М. // *Журн. общ. химии*. 2000. Т. 70. № 9. P. 1541–1546.
20. Березин М.Б., Семейкин А.С., Андрианов В.Г., Березин Д.Б. // *Журн. общ. химии*. 2000. Т. 70. № 9. P. 1547.