

УДК 541.11:536.7

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

© 2025 г. П. Д. Крутов^а, В. Е. Майзлиш^а, О. Н. Крутова^а, М. И. Базанов^а, В. В. Черников^а, А. В. Волков^а, Е. Е. Киптикова^а

^аИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

*e-mail: kdvkonkpd@yandex.ru

Поступила в редакцию 11.03.2024 г.

После доработки 14.04.2024 г.

Принята к публикации 17.04.2024 г.

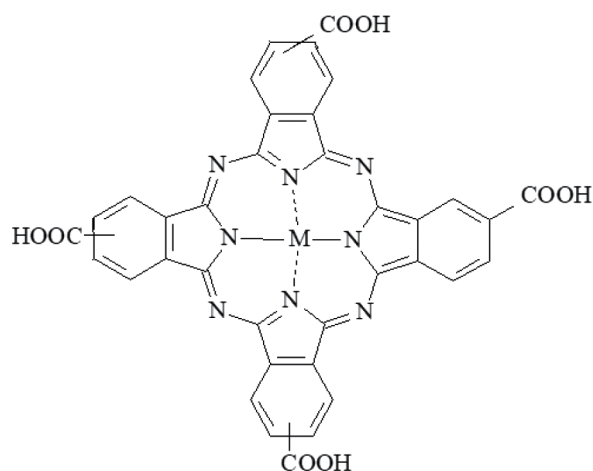
Получены комплексы тетра-4-карбоксифталоцианина кобальта. Прямым калориметрическим методом определены тепловые эффекты растворения кристаллического тетра-4-карбоксиметаллофталоцианина кобальта в водных растворах КОН различной концентрации (от 0.002 до 0.02 моль/л) при 298.15 К. Значения стандартных энтальпий образования соединения рассчитаны аддитивно-групповым методом, основанным на групповой систематике с классификацией фрагментов типа Бенсона, учитывающей влияние первичного окружения атомов. Рассчитаны стандартные энтальпии образования продуктов диссоциации комплексов тетра-4-карбоксифталоцианинов с кобальтом в водном растворе.

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

DOI: 10.31857/S0044453725010075, EDN: EILRIK

Фталоцианины и их аналоги находят широкое применение в науке и технике. С фотофизическими свойствами фталоцианинов связано большинство областей их применения, такие как: красители, фотопроводники в лазерных принтерах, фотосенсибилизаторы в фотодинамической терапии опухолей и фотоокислительном разрушении ряда опасных загрязнителей окружающей среды [1–4]. Поиск реагентов, способных к направленному воздействию на нуклеиновые кислоты, является одной из важнейших задач физико-химической биологии. Фталоцианины и их комплексы с ионами металлов (Zn(II), Al(III), Pd(II) и др.) могут возбуждаться длинноволновым светом и сенсibilизировать генерацию синглетного молекулярного кислорода. Активные формы кислорода могут вызывать окислительную деструкцию нуклеиновых кислот [5]. Известно использование в качестве катализатора гоомогенного окисления серосодержащих соединений кислородом воздуха в щелочных растворах [6, 7] тетра-4-карбоксифталоцианина кобальта(II). В настоящее время интенсивно развиваются исследования фталоцианинов (Pc) и их производных [8, 9].

В данной работе в качестве объекта исследования были выбраны комплексы тетра-4-карбоксифталоцианина с кобальтом ($M = Co$):

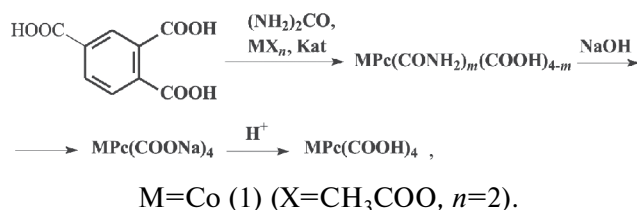


Хотя тетра-4-карбоксиметаллофталоцианины широко известны, однако термохимия их растворения в водных растворах щелочей не изучена.

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

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения тетра-4-карбоксиметаллофталоцианина (H_4L) кобальта использовали методику [10]:



Смесь, состоящую из следующих компонентов: 5.0 г (0.024 моль) тримеллитовой кислоты, 7.8 г (0.13 моль) мочевины, 0.64 г (0.012 моль) хлорида аммония, 0.08 г (0.0005 моль) молибдатаммония и 2.5 г (0.01 моль) тетрагидрата ацетата кобальта, — тщательно перетирали. Ее выдерживали при перемешивании при температуре 473.15–493.15 К в течение 5 часов. После охлаждения темно-синий остаток растирали и промывали 5% соляной кислотой 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 подкисляли соляной кислотой до выпадения осадка, который промывали водой до нейтральной среды и отсутствия в промывных водах анионов хлора, сушили под вакуумом при температуре 373.15–383.15 К. Синтезированный комплекс очищали переосаждением из концентрированной серной кислоты с последующей экстракцией примесей ацетоном и этанолом в аппарате Сокслета.

Выход продукта: 3.8 г (51%). Найдено, %: С — 56.92; Н — 2.20; N — 14.82. $\text{C}_{36}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{O}_8\text{Co}$. Вычислено, %: С — 57.85; Н — 2.16; N — 14.99. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1698 (COOH). Электронный спектр поглощения, ДМСО, λ_{max} , нм: 668. Элементный анализ в пределах $\pm 0.4\%$ от расчетного значения необходим для подтверждения 95% чистоты образца и подтверждения изомерной чистоты.

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 см^3 , электрической градуировкой при $T = (293.15\text{--}308.15) \pm 0.01$ К и $P = 100.5 \pm 0.7$ кПа и автоматической регистрацией температуры [11, 12]. 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 см^3 , максимальная калориметрическая чувствительность установки составила $(0.5\text{--}2) \times 10^{-2}$ 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 $\Delta_{\text{sol}}H(\infty\text{H}_2\text{O}) = 17.25 \pm 0.06$ кДж/моль отличалось от нормативного $\Delta_{\text{sol}}H(\infty\text{H}_2\text{O}) = 17.22 \pm 0.04$ кДж/моль на 0.3% [13]. Доверительный интервал среднего значения ΔH рассчитывали с вероятностью 0.95.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

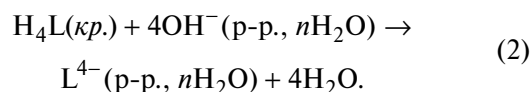
Значения стандартных энтальпий образования тетра-4-карбоксиметаллофталоциана рассчитаны с использованием аддитивного группового метода, основанного на групповой систематике с классификацией фрагментов типа Бенсона, учитывающей влияние первичного окружения атомов [14–16]. Расчет энтальпии сгорания и образования испытываемого соединения проводили по формуле:

$$\Delta_{c(f)}H^0_{(\text{кр.})} = \sum_i^n A_i \Delta_{c(f)}H^0_i, \quad i = 1, 2, 3, \dots, n, \quad (1)$$

где $\Delta_{c(f)}H_{(\text{кр.})}$ — энергетический вклад в энтальпию сгорания (образования) определенной атомной группы, A_i — число таких атомных групп в молекуле, n — число типов атомных групп в молекуле.

В табл. 1 представлены исходные данные для расчета $\Delta_f H^0_{(\text{кр.})} = 2817.6 \pm 3.0$ кДж/моль.

Процесс растворения в растворе КОН можно представить следующей схемой:



Графическая экстраполяция энтальпий растворения исследуемого соединения в растворах гидроксида калия к нулевой ионной силе представлена на рис. 1. Экспериментальные данные приведены в табл. 2.

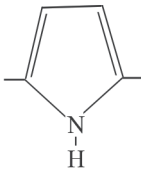
Энтальпии растворения кислоты в растворе КОН при нулевой ионной силе рассчитывали по уравнению [17]:

$$\Delta_f H_i - \Delta Z^2 \psi(I) = \Delta_f H_i^0 + bI, \quad (3)$$

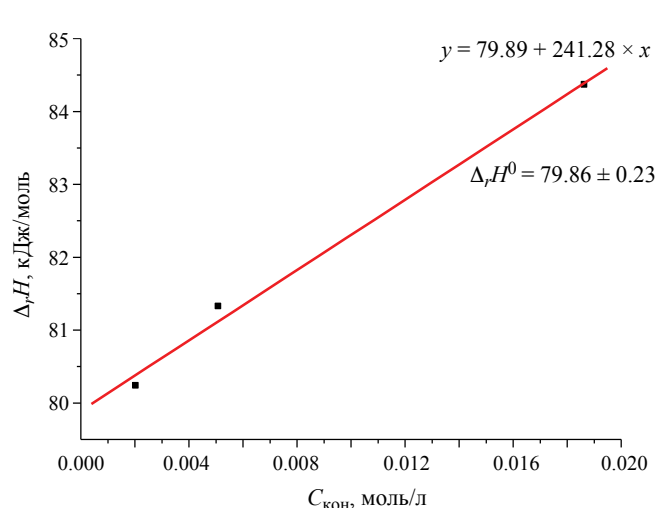
где $\Delta_f H_i$ и $\Delta_f H_i^0$ — тепловые эффекты процесса (2) при конечных и нулевых значениях ионной силы.

Используя значения стандартных энтальпий образования гидроксид-иона $\Delta_f H^0(\text{OH}^-, \text{р-р., H}_2\text{O, ст.с., } 298.15 \text{ K}) = -230.04 \pm 0.08$ кДж/моль

Таблица 1. Численные значения энергетических вкладов в значения энтальпии образования в соответствии с классификацией Бенсона [11–13]

№	Группы	Количество групп (<i>n</i>)	$-\Delta_f H^0_{(кр.)i}$, 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	Энергия комплексообразования (C) ₄ -Co*	1	-262.6 ± 51.0

* Величина энергетического вклада рассчитывается по формуле $E_{\text{compl.}} = \Delta_f H^0_{(Me-EP-I)} - \Delta_f H^0_{(H_2EP-I)}$, где $\Delta_f H^0_{(Me-EP-I)}$ – стандартная энтальпия образования комплекса 2,7,12,17-тетраметил-3,8,13,18-тетраэтилпорфина, кДж/моль; $\Delta_f H^0_{(H_2EP-I)}$ – стандартная энтальпия образования 2,7,12,17-тетраметил-3,8,13,18-тетраэтилпорфина, кДж/моль.

**Рис. 1.** Графическое определение теплового эффекта растворения частицы $H_4L_{(кр.)}$ в растворе КОН при бесконечном разведении.

и воды в водном растворе $\Delta_f H^0(H_2O, ж, 298.15 K) = -285.83 \pm 0.04$ кДж/моль, рекомендованных справочником [18], была рассчитана стандартная энтальпия образования депротонированного L^{4-} аниона:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(L^{4-}, p-p., H_2O, \text{ст.с.}, 298.15 K) = \\ = \Delta_f H^0(H_4L, \text{кр.}, 298.15 K) + \\ + 4\Delta_f H^0(OH^-, p-p., H_2O, \text{ст.с.}, 298.15 K) + \\ + \Delta_f H^0_{(2)} - 4\Delta_f H^0(H_2O, ж., 298.15 K). \end{aligned} \quad (4)$$

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

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(HL^{3-}, p-p., H_2O, \text{ст.}, \text{гип.}, \text{недис.}, \\ 298.15 K) = \Delta_f H^0(L^{4-}, p-p., H_2O, \text{ст.}, \\ 298.15 K) - \Delta_{\text{dis}} H^0(HL^{3-}, 298.15 K), \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(H_2L^{2-}, p-p., H_2O, \text{ст.}, \text{гип.}, \text{недис.}, \\ 298.15 K) = \Delta_f H^0(HL^{3-}, p-p., H_2O, \text{ст.}, \\ 298.15 K) - \Delta_{\text{dis}} H^0(H_2L^{2-}, 298.15 K), \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(H_3L^-, p-p., H_2O, \text{ст.}, \text{гип.}, \text{недис.}, \\ 298.15 K) = \Delta_f H^0(H_2L^{2-}, p-p., H_2O, \text{ст.}, \\ 298.15 K) - \Delta_{\text{dis}} H^0(H_3L^-, 298.15 K), \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(H_4L, p-p., H_2O, \text{ст.}, \text{гип.}, \text{недис.}, \\ 298.15 K) = \Delta_f H^0(H_3L^-, p-p., H_2O, \text{ст.}, \\ 298.15 K) - \Delta_{\text{dis}} H^0(H_4L, 298.15 K). \end{aligned} \quad (8)$$

Значения $\Delta_{\text{dis}} H^0(H_4L, 298.15 K)$; $\Delta_{\text{dis}} H^0(H_3L^-, 298.15 K)$, $\Delta_{\text{dis}} H^0(H_2L^{2-}, 298.15 K)$, $\Delta_{\text{dis}} H^0(HL^{3-}, 298.15 K)$, были рассчитаны с помощью компьютерной программы HEAT [19, 20]. Полученные данные представлены в табл. 3. Расчет константы равновесия и изменения энтальпии по экспериментальным

данным калориметрии может быть затруднен даже в простейшем случае, когда в изучаемой системе протекает единственная реакция между двумя реагентами в соотношении 1:1. Существует более универсальное программное обеспечение (например, HEAT [21]), позволяющее работать с любыми системами, заданными пользователем.

В работе [10] представлены данные по термодинамическим характеристикам комплексов тетра-4-карбоксифталоцианина с ионами меди и цинка. Энтальпии растворения данных соединений в растворах гидроксида калия экзотермичны и значительны по абсолютной величине. Они так же довольно значительно различаются между собой $-\Delta_{\text{sol}}H(\text{Co})=79.8\pm0.3$ кДж/моль, $-\Delta_{\text{sol}}H(\text{Cu})=76.3\pm0.3$ кДж/моль, $-\Delta_{\text{sol}}H(\text{Zn})=60.2\pm0.3$ кДж/моль. В частности, можно отметить, что, в отличие от меди и кобальта, комплексы цинка обладают меньшими экзоэффектами. Основной причиной этих различий является благоприятная электронная структура иона $\text{Cu}^{2+} 3d^9$ и иона $\text{Co}^{2+} 3d^7$, которая позволяет согласовывать порфириновый лиганд без затрат энергии.

Изучение влияния природы центрального атома металла входящего в состав комплексов фталоцианинов может быть весьма интересным. В частности, в работе [22] авторы исследовали шесть полимеров с различными центральными атомами металлов (Sn, Zn, Cu, Co, Fe, Li). Было определено, что самый интенсивный максимум поглощения в воде на 700 нм среди всех комплексов имеет полимерный фталоцианинат железа (FePc). Это делает FePc кандидатом для использования его в инфракрасной иммунотерапии.

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. 4.

Работа выполнена в НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета в рамках государственного задания Фундаментальные и прикладные аспекты создания полифункциональных волокнистых полимерных материалов с использованием капсулированных нано- и микросистем (FZZW-2023-0008). Исследование проводилось с использованием ресурсов Центра совместного использования научного

Таблица 2. Энтальпии растворения комплексов тетра-4-карбоксиметаллофталоцианина кобальта в растворе КОН при различных концентрациях и $T=298.15$ К

$m \times 10^{-3}$, г	C_{KOH} , моль/л	$-\Delta_{\text{sol}}H$, кДж/моль
0.0011 0.0012 0.0012	0.00205	80.23±0.26 80.25±0.28 80.22±0.28
0.0020 0.0021 0.0020	0.00511	81.35 ±0.25 81.32 ±0.28 81.34 ±0.25
0.0031 0.0030 0.0031	0.01866	84.38±0.25 84.36±0.28 84.35±0.26

Таблица 3. Энтальпии ступенчатой диссоциации Рс при температуре 298.15 К (кДж/моль)

Процесс	$\Delta_r H_{\text{dis}}$ (комплекс Со)	pK_i
$\text{H}_4\text{L} \rightarrow \text{H}_3\text{L}^- + \text{H}^+$	53.1±2.0	4.8±0.3
$\text{H}_3\text{L}^- \rightarrow \text{H}_2\text{L}^{2-} + \text{H}^+$	98.3±2.0	6.7±0.3
$\text{H}_2\text{L}^{2-} \rightarrow \text{HL}^{3-} + \text{H}^+$	121.8±2.0	9.3±0.3
$\text{HL}^{3-} \rightarrow \text{L}^{4-} + \text{H}^+$	232.2±2.0	12.5±0.3

Таблица 4. Стандартные энтальпии образования Рс и продуктов его диссоциации в водном растворе (кДж/моль)

Частицы	Состояние	$\Delta_f H^0(298.15\text{K})$, (комплекс Со)
H_4L	кр.	2817.6±3.0
	р-р., H_2O , ст. с., гип. недис.	2615.2±3.0
H_3L^-	р-р., H_2O , ст. с., гип. недис.	2668.3±3.0
H_2L^{2-}	р-р., H_2O , ст. с., гип. недис.	2766.6±3.0
HL^{3-}	р-р., H_2O , ст. с., гип. недис.	2888.4±3.0
L^{4-}	р-р, H_2O , ст. с.	3120.6±3.0

оборудования ISUCT (при поддержке Министерства науки и высшего образования России, грант № 075-15-2021-671).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Березин Д.Б., Макаров В.В., Знойко С.А. и др. // Менделеевские сообщения. 2020. Т. 30. Р. 621. <https://doi.org/10.1016/j.mencom>
2. Potlog T., Furtuna V., Rotaru C. et al. // International Journal of Industrial Electronics and Electrical Engineering. 2018. V. 6. № 1. Р. 40.
3. Koifman O.I. // Macroheterocycles. 2020. V. 13. № 4. Р. 311. <https://doi.org/10.6060/mhc200814k>
4. Данилова Е.А., Галанин Н.Е., Исляйкин М.К. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2023. Т. 66. Вып. 7. С. 111. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20236607.6826j>
5. Макаров С.Г., Максимова К.Н., Баранов Е.В. и др. // Изв. АН Сер. хим. 2006. № 10. С. 1697.
6. Фаддеевкова Г.А., Другова Н.Я., Майзлиш В.Е. и др. // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. Вып. 5. С. 774.
7. Vashurin A., Kuzmin I., Mayzlish V. et al. // J. of the Serbian Chemical Society. 2016. V. 81. № 9. Р. 1025. <https://doi.org/10.2298/JSC160105048V>
8. Лебедева Н.Ш., Юрина Е.С., Губарев Ю.А., Майзлиш В.Е. // Биоорган. химия. 2016. Т. 42. № 1. Р. 36. <https://doi.org/10.7868/S0132342315050140>
9. Mashazi P.N., Westbroek P., Ozoemena K.I., Nyokong T. // Electrochimica. Acta. 2007. Т. 53. Р. 1858. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.08.044>
10. Крутова О.Н., Майзлиш В.Е., Лыткин А.И. и др. // Журн. физ. химии. 2023. Т. 97. № 2. С. 199. <https://doi.org/10.31857/S004445372302011>
11. Lytkin A.I., Chernikov V.V., Krutova O.N., Skvortsov I.A. // J. Therm. Anal. Calorim. 2017. Т. 130. Р. 457. <https://doi.org/10.1007/s10973017-6134-6>
12. Лыткин А.И., Черников В.В., Крутова О.Н. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2019. Вып. 62. № 8. С. 81. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20196208.5911>
13. Wadsö I., Goldberg R.N. // Pure Appl. Chem. 2001. Т. 73. Р. 1625. <https://doi.org/10.1351/pac200173101625>
14. Тахистов А.В., Пономарев Д.А. Органическая масс-спектрометрия. С.-Пб: ВВМ, 2002. С. 346.
15. Закиров Д.Р., Базанов М.И., Волков А.В. и др. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 10. Р. 1726.
16. Закиров Д.Р., Базанов М.И., Волков А.В., Семейкин А.С. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 12. Р. 2114.
17. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Наука, 1982. С. 262.
18. Термические константы веществ. / Спр. под ред. В.П. Глушко. Вып. III. М.: ВИНТИ. 1965–1971.
19. Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В. // Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С. 219.
20. Tyunina E.Yu., Krutova O.N., Lytkin A.I. // Thermochimi. Acta. 2020. Т. 690. Р. 178704. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178704>
21. Мешков А.Н., Гамов Г.А. // Журн. физ. химии. 2023. Т. 97. № 2. С. 204. <https://doi.org/10.31857/S0044453723020164>
22. Inamura I., Inamura K., Jinbo Y. et al. // Heliyon. 2019. V. 5. № 3. Р. 01383.

Physical chemistry of solutions

THERMOCHEMISTRY OF THE DISSOLUTION OF COBALT TETRA-4-CARBOXYMETALLOPHthalOCYANINE IN AQUEOUS KOH SOLUTIONS AT 298.15 K

P. D. Krutov^a, V. E. Maizlish^a, O. N. Krutova^a, M. I. Bazanov^a,
V. V. Chernikov^a, A. V. Volkov^a, and E. E. Kiptikova^a

^aIvanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia

*e-mail: kdvkonkpd@yandex.ru

Abstract. Complexes of cobalt tetra-4-carboxy-phthalocyanine are prepared. The heat effects of dissolution of crystalline cobalt tetra-4-carboxymetallo-phthalocyanine in aqueous solutions of KOH of different concentrations (from 0.002 to 0.02 mol/L) at 298.15 K are determined by the direct calorimetric method. The values of standard enthalpies of compound formation are calculated by the additive group method based on group systematics with Benson-type fragment classification, which takes into account the influence of the primary environment of atoms. The standard enthalpies of formation of dissociation products of complexes of tetra-4-carboxy-phthalocyanines with cobalt in the aqueous solution are calculated.

Keywords: thermodynamics, solutions, calorimeter, enthalpy of formation, dissociation constant, phthalocyanines