

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

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

<sup>а</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

\*e-mail: kdykonkp@yandex.ru

Поступила в редакцию 11.03.2024 г.

После доработки 14.04.2024 г.

Принята к публикации 17.04.2024 г.

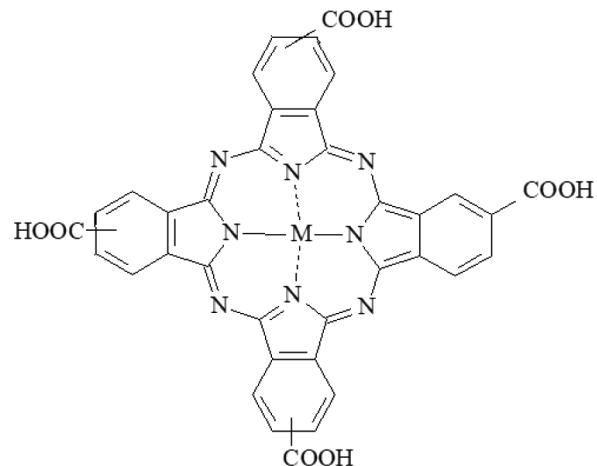
Получены комплексы тетра-4-карбоксифталоцианина с кобальтом. Прямым калориметрическим методом определены тепловые эффекты растворения кристаллического тетра-4-карбоксиметаллофталоцианина кобальта в водных растворах КОН различной концентрации (от 0.002 до 0.02 моль/л) при 298.15 К. Значения стандартных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

**Ключевые слова:** термодинамика, растворы, калориметр, энталпия 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 сенсибилизировать генерацию синглетного молекулярного кислорода. Активные формы кислорода могут вызывать окислительную деструкцию нуклеиновых кислот [5]. Известно использование в качестве катализатора гомогенного 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 ( $M = Co$ ):

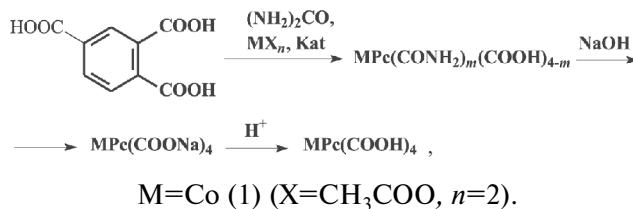


Хотя тетра-4-карбоксиметаллофталоцианины широко известны, однако термохимия их растворения в водных растворах щелочей не изучена.

Целью данной работы было определение стандартных энталпий 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) молибдатааммония 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, %: C – 56.92; H – 2.20; N – 14.82.  $C_{36}H_{16}N_8O_8Co$ . Вычислено, %: C – 57.85; H – 2.16; N – 14.99. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1698 (COOH). Электронный спектр поглощения, ДМСО,  $\lambda_{\text{max}}$ , 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  $\text{cm}^3$ , электрической градуировкой при  $T = (293.15–308.15) \pm 0.01$  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  $\text{cm}^3$ , максимальная калориметрическая чувствительность установки составила  $(0.5–2) \times 10^{-2}$  Дж  $\text{mm}^{-1}$  шкалы самописца. Работу установки проверяли по интегральной энталпии растворения кристаллического хлорида калия в воде и считали годной для измерения, если определяемое в ней значение  $\Delta_{\text{sol}}H(\infty H_2O) = 17.25 \pm 0.06$  кДж/моль отличалось от нормативного  $\Delta_{\text{sol}}H(\infty H_2O) = 17.22 \pm 0.04$  кДж/моль на 0.3% [13]. Доверительный интервал среднего значения  $\Delta H$  рассчитывали с вероятностью 0.95.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

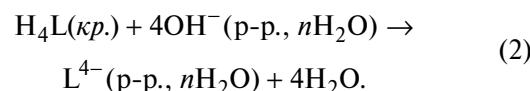
Значения стандартных энталпий образования тетра-4-карбоксиметаллофталоциана рассчитаны с использованием аддитивного группового метода, основанного на групповой систематике с классификацией фрагментов типа Бенсона, учитывающей влияние первичного окружения атомов [14–16]. Расчет энталпии сгорания и образования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

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

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

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

Процесс растворения в растворе KOH можно представить следующей схемой:



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

Энталпии растворения кислоты в растворе KOH при нулевой ионной силе рассчитывали по уравнению [17]:

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

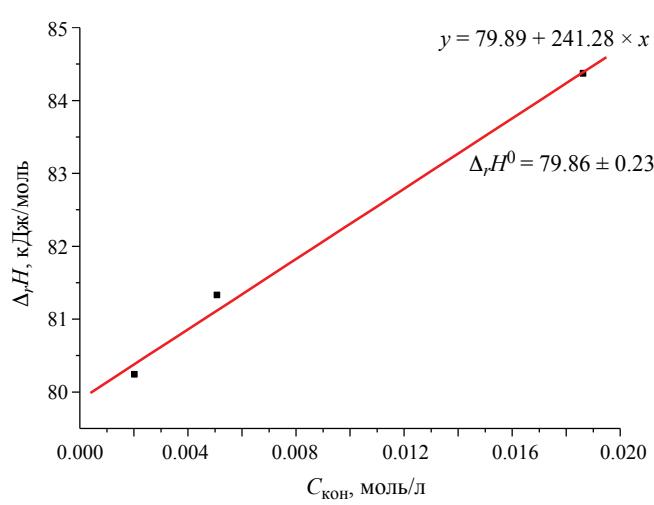
где  $\Delta_rH_i$  и  $\Delta_rH_i^0$  — тепловые эффекты процесса (2) при конечных и нулевых значениях ионной силы.

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

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

№	Группы	Количество групп ( <i>n</i> )	$-\Delta_f H_{(кр.)i}^0$ , кДж/моль
1	(C)-COOH	4	$453.3 \pm 2.3$
2		4	$-329.9 \pm 41.1$
3	(C) <sub>3</sub> -CH	12	$-19.9 \pm 29.3$
4	(C) <sub>4</sub> -N	4	$-102.0 \pm 64.3$
5	(C) <sub>4</sub> -C	4	$-9.4 \pm 1.9$
6	Энергия комплексообразования (C) <sub>4</sub> -Co <sup>+</sup>	1	$-2626.8 \pm 51.0$

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

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

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

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

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

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

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

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

Значения  $\Delta_{\text{dis}} H(H_4L, 298.15 \text{ K})$ ;  $\Delta_{\text{dis}} H(H_3L^-, 298.15 \text{ K})$ ;  $\Delta_{\text{dis}} H(H_2L^{2-}, 298.15 \text{ K})$ ;  $\Delta_{\text{dis}} H(HL^{3-}, 298.15 \text{ K})$ , были рассчитаны с помощью компьютерной программы HEAT [19, 20]. Полученные данные представлены в табл. 3. Расчет констант равновесия и изменения энталпии 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. Энталпии растворения данных соединений в растворах гидроксида калия экзотермичны и значительны по абсолютной величине. Они так же довольно значительно различаются между собой  $-\Delta_{\text{sol}}H(\text{Co})=79.8 \pm 0.3 \text{ кДж/моль}$ ,  $-\Delta_{\text{sol}}H(\text{Cu})=76.3 \pm 0.3 \text{ кДж/моль}$ ,  $-\Delta_{\text{sol}}H(\text{Zn})=60.2 \pm 0.3 \text{ кДж/моль}$ . 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 позволяют нам получить много полезной информации о состоянии Рс в растворах. Значения стандартной энталпии 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 пополнят 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.** Энталпии растворения комплексов тетра-4-карбоксиметаллофталоцианина кобальта в растворе KOH при различных концентрациях и  $T=298.15 \text{ К}$

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

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

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

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

Частицы	Состояние	$\Delta_f H^0(298.15\text{K}),$ (комплекс Co)
$\text{H}_4\text{L}$	кр.	$2817.6 \pm 3.0$
	р-р., $\text{H}_2\text{O}$ , ст. с., гип. недис.	$2615.2 \pm 3.0$
$\text{H}_3\text{L}^-$	р-р., $\text{H}_2\text{O}$ , ст. с., гип. недис	$2668.3 \pm 3.0$
$\text{H}_2\text{L}^{2-}$	р-р., $\text{H}_2\text{O}$ , ст. с., гип. недис.	$2766.6 \pm 3.0$
$\text{HL}^{3-}$	р-р., $\text{H}_2\text{O}$ , ст. с., гип. недис.	$2888.4 \pm 3.0$
$\text{L}^{4-}$	р-р., $\text{H}_2\text{O}$ , ст. с.	$3120.6 \pm 3.0$

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. P. 40.
3. *Koifman O.I.* // Macroheterocycles. 2020. V. 13. № 4. P. 311. <https://doi.org/10.6060/mhc200814k>
4. *Данилова Е.А., Галанин Н.Е., Исяйкин 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. *Фаддеенкова 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. P. 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/S0044453723020111>
11. *Lytkin A.I., Chernikov V.V., Krutova O.N., Skvorostov 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.: ВИНИТИ. 1965–1971.
19. *Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В.* // Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С. 219.
20. *Tyuninaa 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. P. 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<sup>a</sup>, V. E. Maizlish<sup>a</sup>, O. N. Krutova<sup>a</sup>, M. I. Bazanov<sup>a</sup>,  
V. V. Chernikov<sup>a</sup>, A. V. Volkov<sup>a</sup>, and E. E. Kiptikova<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Ivanovo 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-carboxymetalloc-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