

УДК 541.11:536.7

ТЕРМОХИМИЯ РАСТВОРЕНИЯ ТЕТРА-3-КАРБОКСИФТАЛОЦИАНИНА МЕДИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КОН ПРИ 298.15 К

© 2024 г. П. Д. Крутов^а, В. Е. Майзлиш^а, О. Н. Крутова^а, В. В. Черников^а, М. И. Базанов^а,
Е. Е. Киптикова^а

^аИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

e-mail: kdvkonkpd@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.01.2024 г.

После доработки 28.02.2024 г.

Принята к публикации 01.03.2024 г.

Получен комплекс тетра-3-карбоксифталоцианина с медью, не растворимый в воде. Тепловые эффекты растворения кристаллического тетра-3-карбоксиметаллофталоцианина в водных растворах различной концентрации КОН (от 0.002 до 0.02 моль/л) при 298.15 К определяли прямым калориметрическим методом. Измерения проводились в калориметре с изотермической оболочкой, электрической градуировкой при $T = (293.15–308.15) \pm 0.01$ К и $P = 100.5 \pm 0.7$ кПа и автоматической регистрацией температуры. Рассчитаны стандартные энтальпии образования продуктов диссоциации комплекса тетра-3-карбоксифталоцианина с медью в водном растворе. Значения тепловых эффектов ступенчатой диссоциации, были рассчитаны с помощью компьютерной программы HEAT.

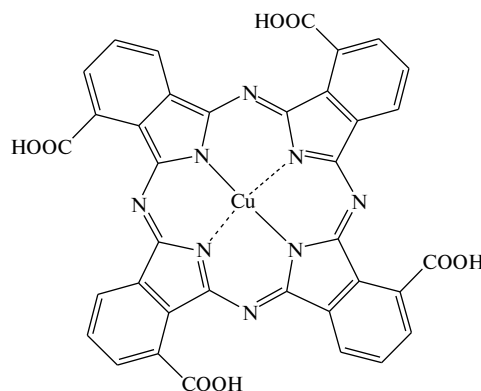
Ключевые слова: термодинамика, растворы, калориметр, энтальпия образования, константа диссоциации, фталоцианины

DOI: 10.31857/S0044453724I00072, **EDN:** NLZRMD

Фталоцианины (Pc) — класс органических соединений, уникальные физико-химические свойства которых исследуются во многих областях современной науки. Незамещенные фталоцианины нерастворимы в большинстве растворителей, за исключением некоторых полярных апротонных растворителей при повышенной температуре и концентрированной серной кислоты. Растворимость в различных средах достигается путем введения заместителей в макроцикл или с помощью аксиальных лигандов, связанных с атомом металла. Одним из направлений модификации Pc является введение различных заместителей в бензольные кольца соединений [1–6]. Введение в качестве заместителей ионогенных групп (карбокси-, сульфо-, фосфонатных) позволяет получать соединения, растворимые в водных средах, что исключительно важно для применения в медицине, в частности в фотодинамической и каталитической терапии онкологических заболеваний. Наличие карбоксильных заместителей предоставляет удобную возможность для дальнейшей функционализации молекулы, в том числе для получения конъюгатов комплексов фталоцианинов с природными или синтетическими молекулами [7–9]. Перспективной, но малоизученной областью является применение фталоцианинов

в качестве экологически безопасных смазочных материалов так называемых присадок “структурного действия”. Это как твердые слоистые и пластичные смазки, так и композиционные металлические покрытия [10–12].

В данной работе в качестве объекта исследования был выбран комплекс тетра-3-карбоксифталоцианина с медью (H_4P):



Хотя тетра-3-карбоксиметаллофталоцианины широко известны, однако термохимия их растворения в водных растворах щелочей не изучена.

Целью данной работы было определение стандартных энтальпий образования комплексов тетра-3-карбоксифталоцианина меди и продуктов его диссоциации в водном растворе по тепловым эффектам растворения препарата в воде и в водных растворах КОН при 298.15 К.

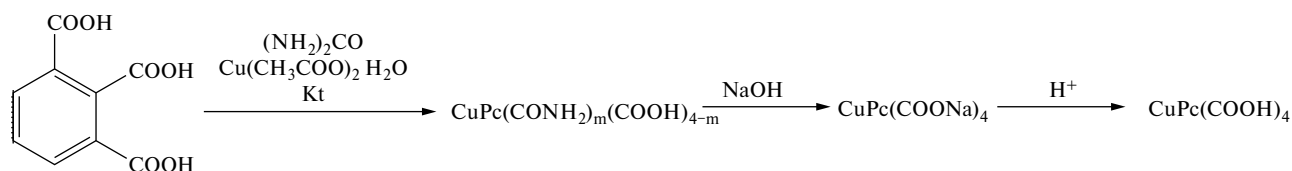


Таблица 1. Результаты элементарного анализа комплексов тетра-3-карбоксифталоцианина меди

Комплекс	C	H	N
Найдено %	57.1	2.2	14.6
Вычислено %	57.5	2.1	14.9

Тщательно растертую смесь 1.000 г (4.8 ммоль) тримеллитовой кислоты, 1.560 г (26 ммоль) мочевины, 0.130 г (2.4 ммоль) хлорида аммония, 0.016 г (0.1 ммоль) молибдата аммония и 0.400 г (2.0 ммоль) моногидрата ацетата меди помещали в кварцевую пробирку выдерживали при температуре 473.15–493.15 К в течение 5 ч. 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 подкисляли соляной кислотой до выпадения осадка, который промывали водой до нейтральной среды и отсутствия в промывных водах ионов 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: 0.370 г (41%). C₃₆N₈H₁₆O₈Cu ИК-спектр, ν, см^{–1}: 1697 (COOH). Электронный спектр поглощения, H₂SO₄, λ_{max}, нм: 717; MALDI-TOF-MS, m/z: 750.69 вычислено 752.12. Результаты элементарного анализа комплексов тетра-3-карбоксифталоцианина меди представлены в табл. 1. Элементарный анализ в пределах ±0.4% от расчетного значения необходим для подтверждения 95% чистоты образца и подтверждения изомерной чистоты.

Измерения проводились в калориметре с изотермической оболочкой, снабженным 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 регистрации температуры [13]. Работу установки проверяли

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

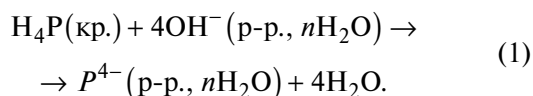
Синтез тетра-3-карбоксифталоцианина меди (Н4Р) осуществляли методом “мочевинного сплавления” согласно методике (Kt — катализатор, молибдат аммония):

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% [14]. Доверительный интервал среднего значения ΔH рассчитывали с вероятностью 0.95.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Значения стандартных энтальпий образования тетра-3-карбоксиметаллофталоцианина рассчитаны с использованием аддитивного группового метода, основанного на групповой систематике с классификацией фрагментов типа Бенсона, учитывающей влияние первичного окружения атомов [15–17]. Для тетра-3-карбоксифталоцианина меди величина энтальпии образования составила: Δ_fH°(кр.) = –3239.4 ± 2.9 кДж/моль.

Процесс растворения в растворе КОН можно представить следующей схемой:



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

Используя значения стандартных энтальпий образования гидроксид-иона Δ_fH°(ОН[–], р-р, H₂O, ст.с., 298.15 К) = –230.04 ± 0.08 кДж/моль и воды в водном растворе Δ_fH°(H₂O, ж, 298.15 К) = –285.83 ± 0.04 кДж/моль, рекомендованные справочником [18], была рассчитана стандартная энтальпия образования депротонированного Р^{4–} аниона

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{P}^{4-}, \text{р-р., H}_2\text{O, ст.с., 298.15 K}) &= \\ &= \Delta_f H^\circ(\text{H}_4\text{P, кр., 298.15 K}) + \\ &+ 4\Delta_f H^\circ(\text{OH}^-, \text{р-р., H}_2\text{O, ст.с., 298.15 K}) + \\ &+ \Delta_r H^\circ_{(1)} - 4\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O, ж., 298.15 K}). \end{aligned} \quad (2)$$

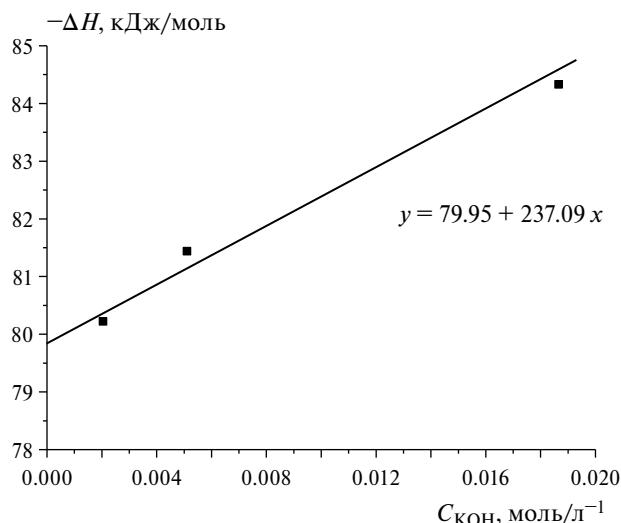


Рис. 1. Графическое определение теплового эффекта растворения тетра-3-карбоксифталоцианина меди в растворе КОН при бесконечном разведении.

Таблица 2. Энтальпия растворения тетра-3-карбоксифталоцианина меди в растворе КОН при различных концентрациях и $T = 298.15 \text{ K}$

$m, \text{г}$	$C_{\text{KOH}}, \text{моль/л}$	$-\Delta_{\text{sol}}H, \text{кДж/моль}$
0.0011	0.00205	80.13 ± 0.36
0.0011		80.22 ± 0.37
0.0013		80.28 ± 0.38
0.0020	0.00511	81.35 ± 0.36
0.0020		81.44 ± 0.38
0.0020		81.34 ± 0.35
0.0031	0.01866	84.34 ± 0.38
0.0033		84.33 ± 0.38
0.0031		84.35 ± 0.36

Стандартные энтальпии образования частиц HP^{3-} , H_2P^{2-} , H_3P^- , H_4P в водном растворе рассчитывали по уравнению:

$$\Delta_f H^\circ(\text{H}_i\text{P}, \text{p-р., H}_2\text{O, ст., гип., недис., 298.15 K}) = \Delta_f H^\circ(\text{H}_{i-1}\text{P}, \text{p-р., H}_2\text{O, ст., 298.15 K}) - \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{H}_i\text{P}, 298.15 K) \quad (3)$$

Значения $\Delta_{\text{dis}} H(\text{H}_4\text{P}, 298.15 \text{ K})$; $\Delta_{\text{dis}} H(\text{H}_3\text{P}^-, 298.15 \text{ K})$, $\Delta_{\text{dis}} H(\text{H}_2\text{P}^{2-}, 298.15 \text{ K})$, $\Delta_{\text{dis}} H(\text{HP}^{3-}, 298.15 \text{ K})$, были рассчитаны с помощью компьютерной программы HEAT [19, 20] табл. 3.

Термодинамические характеристики растворения фталоцианина позволят нам получить много полезной информации о состоянии Рс в растворах.

Таблица 3. Энтальпии ступенчатой диссоциации тетра-3-карбоксифталоцианина меди при температуре 298.15 K (кДж/моль)

Процесс	$\Delta_r H_{\text{dis}}$	pK_i
$\text{H}_4\text{P} \rightarrow \text{H}_3\text{P}^- + \text{H}^+$	50.3 ± 1.8	4.51 ± 0.35
$\text{H}_3\text{P}^- \rightarrow \text{H}_2\text{P}^{2-} + \text{H}^+$	112.5 ± 1.7	6.03 ± 0.35
$\text{H}_2\text{P}^{2-} \rightarrow \text{HP}^{3-} + \text{H}^+$	139.4 ± 1.9	9.41 ± 0.35
$\text{HP}^{3-} \rightarrow \text{P}^{4-} + \text{H}^+$	223.1 ± 1.9	11.24 ± 0.35

Таблица 4. Стандартные энтальпии образования тетра-3-карбоксифталоцианина меди и продуктов его диссоциации в водном растворе (кДж/моль)

Частицы	Состояние	$-\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$
H_4P	кр.	3239.4 ± 2.9
	р-р., H_2O , ст. с., гип. недис.	3017.2 ± 2.9
H_3P^-	р-р., H_2O , ст. с., гип. недис.	3067.5 ± 2.9
H_2P^{2-}	р-р., H_2O , ст. с., гип. недис.	3179.9 ± 2.9
HP^{3-}	р-р., H_2O , ст. с., гип. недис.	3319.4 ± 2.9
P^{4-}	р-р., H_2O , ст. с.	3542.5 ± 2.9

Значения стандартной энтальпии образования Рс в водном растворе получены в данной работе впервые. Они являются ключевыми величинами в термодинамике Рс и открывают возможность проведения строгих термодинамических расчетов в системах с Рс. Приведенные значения термодинамических характеристик существенно пополняют банк термодинамических данных для фталоцианинов. Полученные значения представлены в табл. 4.

Вариациями центрального иона и строения заместителей в молекуле Рс удастся изменять ее термодинамические свойства, что подтверждается, в частности, данными по теплотам растворения тетра-3-карбоксифталоцианина меди в растворе КОН $\Delta_r H(1) = -79.86 \pm 0.4 \text{ кДж/моль}$ и тетра-4-карбоксифталоцианина меди $\Delta_r H(1) = -78.33 \pm 0.4 \text{ кДж/моль}$ [21], замена центрального иона металла на цинк делает это различие еще более заметным $\Delta_r H(1) = -59.64 \pm 0.4 \text{ кДж/моль}$ [22]. Измерения проводили в тех же концентрационных условиях. Особенно большое значение имеет определение термодинамической устойчивости отдельных изомеров.

Работа выполнена в Научно-исследовательском институте термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета в рамках Государственного задания (базовая часть), проект № FZZW-2023-0008. Исследование выполнено

с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, грант № 075-15-2021-671).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Potlog T., Furtuna V., Rotaru C., et al. // Intern. J. of Industrial Electronics and Electrical Engineering. 2018. V.6(1). P. 40.
2. Berezin D.B., Makarov V.V., Znoyko S.A., et al. // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. P. 621. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.09.023>
3. Лебедева Н.Ш., Юрина Е.С., Губарев Ю.А., Майзлиш В.Е. //Биооргани. химия. 2016. Т. 42(1). P. 36. <https://doi.org/10.7868/S0132342315050140>
4. Mashazi P.N., Westbroek P., Ozoemena K.I., Nyokong T. //Electrochimica Acta. 2007. Т. 53. P. 1858–1869. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.08.044>
5. Masilela N., Nyokong T. // Dyes and Pigments.2010. Т.84. P. 242. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2009.09.011>
6. Weber J.H., Busch D.H. //Inorg. Chem. 1965. Т. 4(4). P. 469. <https://doi.org/10.1021/ic50026a007>
7. Kobayashi N., Ohya T., Sato M., Nakajima Sh. // Inorg. Chem. 1993. V. 32. P. 1803.
8. Sergeyev S., Debever O., Pouzet E., Geerts Y.H. // J. Mater. Chem. 2007. V. 17. P. 3002.
9. Li X., Sinks L.E., Rybtchinski B., Wasielewski M.R. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 10810.
10. Шапошников Г.П., Кулинич В.П., Майзлиш В.Е. Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги. /Под ред. О.И. Койфмана. М.: Красанд, 2012. 480 с.
11. Islam Z.U., Tahir M., Syed W.A., et al. // Energies. 2020. V. 13(4). P. 962. <https://doi.org/10.3390/en130409621>
12. Koifman O.I. //Macroheterocycles. 2020. V.13(4). P. 311. <https://doi.org/10.6060/mhc200814k>
13. Lytkin A.I., Chernikov V.V., Krutova O.N., Skvortsov I.A. // J. Therm. Anal. Calorim. 2017. Т. 130. P. 457. <https://doi.org/10.1007/s10973017-6134>.
14. Wadsö I., Goldberg R.N. // Pure Appl. Chem. 2001. V. 73. P. 1625. <https://doi.org/10.1351/pac200173101625>
15. Тахистов А.В., Пономарев Д.А. Органическая масс-спектрометрия. С.-Петербург: ВВМ, 2002. С. 346.
16. Закиров Д.Р., Базанов М.И., Волков А.В., и др. // Журн. физ. химии. 2000. Т.74. № 10. P. 1726.
17. Закиров Д.Р., Базанов М.И., Волков А.В., Семейкин А.С. // Там же. 2001. Т.75. № 12. P. 2114.
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. // Thermochemica Acta. 2020. Т. 690 P. 178704. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178704>.
21. Крутова О.Н., Майзлиш В.Е., Черников В.В., и др. // Журн. физ. химии. 2023. Т. 97. № 6. С. 794. <https://doi.org/10.31857/S0044453723060134>.
22. Крутова О.Н., Майзлиш В.Е., Лыткин А.И., и др. // Там же. 2023. Т. 97. № 2. С. 199. <https://doi.org/10.31857/S0044453723020115>