

УДК 544.353.2:667.287.53

## СОЛЬВАТАЦИЯ ТЕТРА-4-СУЛЬФОФТАЛОЦИАНИНА КОБАЛЬТА В РАСТВОРИТЕЛЯХ ВОДА–АЦЕТОНИТРИЛ

© 2022 г. М. А. Кованова<sup>а,\*</sup>, И. А. Кузьмина<sup>а</sup>, А. С. Постнов<sup>а</sup>, П. Д. Дербенева<sup>а</sup>, А. С. Вашурин<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, 153000, Россия

\*e-mail: mariia.a.kovanova@gmail.com

Поступила в редакцию 18.10.2021 г.

После доработки 18.10.2021 г.

Принята к публикации 18.10.2021 г.

Методом распределения вещества между двумя несмешивающимися фазами определены энергии Гиббса переноса тетра-4-сульфофталоцианина кобальта из воды в ее смеси с ацетонитрилом ( $\Delta_{tr}G^0(\text{CoTSPc})_{\text{aq} \rightarrow \chi_{\text{AN}}}$ ;  $\chi_{\text{AN}} = 0.0\text{--}0.5$  мол. доли) при 25°C. Проведен анализ влияния состава и свойств смешанного растворителя на изменения в сольватном состоянии CoTSPc. Установлено, что повышение содержания органического компонента в смешанном растворителе приводит к десольватации фталоцианинового металлокомплекса. Изменения в сольватном состоянии CoTSPc связаны с ослаблением сольватации ароматической системы за счет снижения энергии универсального типа взаимодействия “растворенное вещество – растворитель”. Вклады от пересольватации электронодонорных и электроноакцепторных центров макрогетероцикла в  $\Delta_{tr}G^0(\text{CoTSPc})_{\text{aq} \rightarrow \chi_{\text{AN}}}$  практически компенсируют друг друга.

**Ключевые слова:** фталоцианины, металлокомплексы, сольватация, энергия Гиббса, водно-органические растворители

DOI: 10.31857/S0044453722040185

В настоящее время материалы на основе таких макрогетероциклических соединений, как фталоцианины, нашли широкое применение в производстве светостойких красителей, компонентов электронных приборов, высокоэффективных катализаторов различных окислительно-восстановительных процессов, сенсibilizаторов в фотодинамической терапии онкологических заболеваний и фотоинактивации бактерий и вирусов, в фармацевтике [1–6].

Фталоцианины обладают низкой растворимостью в воде и органической среде. Введение на периферию макроцикла функциональных групп повышает растворимость этих соединений в данных средах. Например, сульфо- или карбоксильные группы позволяют обеспечить растворимость в водных средах, арильные и алкоксильные фрагменты – в органических [7].

Понимание сложных процессов, протекающих в растворах, невозможно без изучения влияния растворителя на сольватацию реагирующих частиц. Изменяя сольватное состояние реагентов, можно оказывать влияние на скорость, направление и механизм химического взаимодействия. Так, например, одновременное наличие во фталоцианиновом макроцикле нескольких цен-

тров универсальной и специфической сольватации приводит к формированию упорядоченных структур в растворах [8, 9].

В настоящей работе определены энергии Гиббса переноса тетра-4-сульфофталоцианина кобальта (CoTSPc, рис. 1) из воды в ее смеси с ацетонитрилом ( $\chi_{\text{AN}} = 0.0\text{--}0.5$  мол. доли) при 25°C. Проанализировано влияние состава рассматриваемого водно-органического растворителя на изменения в сольватном состоянии CoTSPc.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изменения энергии Гиббса сольватации CoTSPc при его переносе из воды в смешанный водно-ацетонитрильный растворитель различного состава определялись методом распределения вещества между двумя несмешивающимися фазами: полярного и неполярного растворителей, соответственно. Применимость данного метода для аналогичных целей была подтверждена в работах, посвященных исследованиям сольватации соединений различных классов в бинарных смесях водно-органических и неводных растворителей [10–14].

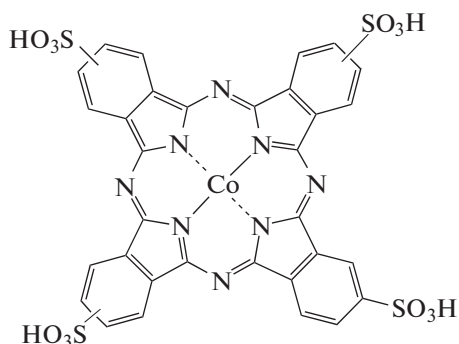


Рис. 1. Структурная формула CoTSPc.

При использовании данного метода важной задачей является подбор неполярного растворителя, который не должен смешиваться в ходе эксперимента с фазой полярного растворителя [15]. Плотность неполярного растворителя должна достаточно отличаться от плотности индивидуального или смешанного растворителя, чтобы граница раздела между фазами была четкой. В настоящей работе в качестве растворителя сравнения был выбран гексан (Hex). Экспериментальное подтверждение несмешиваемости водно-ацетонитрильных растворителей с Hex проводили по величине оптической плотности растворов до и после смешения на спектрофотометре марки UNICO-2800.

В ходе эксперимента в герметичной термостабируемой ячейке проводили смешение водно-ацетонитрильного растворителя, содержащего  $\sim 3 \times 10^{-5}$  М CoTSPc, с Hex. Температура в реакционном объеме в ходе эксперимента составляла  $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ . Перемешивание раствора в ячейке продолжалось в течение 8 ч. После отстаивания в течение 15 ч отбирали пробу нижнего слоя гетерогенной системы (CoTSPc +  $\chi_{\text{AN}}$ ), в котором определяли равновесную концентрацию CoTSPc в водно-органическом слое ( $[\text{CoTSPc}]^{\chi_{\text{AN}}}$ ). Для этой цели строили калибровочные графики зависимости оптической плотности растворов, содержащих CoTSPc с точно известной концентрацией, при длине волны, соответствующей максимуму поглощения. Для каждого состава растворителя графики зависимостей были аппроксимированы линейно методом наименьших квадратов. Аппроксимационные уравнения были использованы для расчета  $[\text{CoTSPc}]^{\chi_{\text{AN}}}$ .

Равновесную концентрацию CoTSPc в слое Hex определяли по формуле (1), принимая, что объем реакционной среды в ходе эксперимента оставался постоянным:

$$[\text{CoTSPc}]^{\text{Hex}} = \text{CoTSPc}_{\text{исх}} - [\text{CoTSPc}]^{\chi_{\text{AN}}}, \quad (1)$$

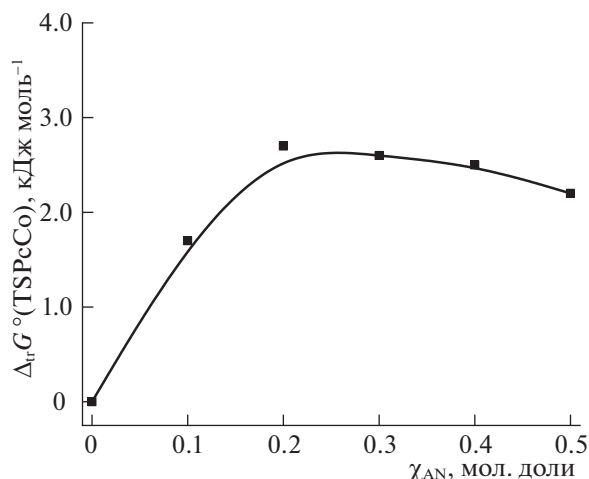


Рис. 2. Энергии Гиббса переноса CoTSPc из воды в смешанные растворители вода–ацетонитрил.

где  $[\text{CoTSPc}]^{\text{Hex}}$  — равновесная концентрация CoTSPc в слое Hex после разделения гетерогенной смеси, моль л<sup>-1</sup>;  $\text{CoTSPc}_{\text{исх}}$  — исходная концентрация CoTSPc в слое  $\chi_{\text{AN}}$  до образования гетерогенной смеси, моль л<sup>-1</sup>.

Расчет коэффициентов распределения ( $K_1$  и  $K_2$ , табл. 1) CoTSPc между несмешивающимися фазами вели по уравнениям:

$$K_1 = [\text{CoTSPc}]^{\text{Hex}} / [\text{CoTSPc}]^{\text{aq}}, \quad (2)$$

$$K_2 = [\text{CoTSPc}]^{\text{Hex}} / [\text{CoTSPc}]^{\chi_{\text{AN}}}. \quad (3)$$

Погрешности в величинах  $K_1$  и  $K_2$  определялись как стандартное среднеквадратическое отклонение для трех параллельных опытов в каждом составе смешанного растворителя.

Расчет изменения энергии Гиббса сольватации CoTSPc при его переносе из воды в водно-ацетонитрильные растворители ( $\Delta_{\text{tr}}G^0(\text{CoTSPc})_{\text{aq} \rightarrow \chi_{\text{AN}}}$ ) вели по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{tr}}G^0(\text{CoTSPc})_{\text{aq} \rightarrow \chi_{\text{AN}}} &= \\ &= RT \ln \frac{[\text{CoTSPc}]^{\text{aq}}}{[\text{CoTSPc}]^{\chi_{\text{AN}}}} = RT \ln \frac{K_2}{K_1}. \end{aligned} \quad (4)$$

Зависимость  $\Delta_{\text{tr}}G^0(\text{CoTSPc})$  от состава водно-ацетонитрильного растворителя представлена на рис. 2.

Подготовка реагентов. CoTSPc (Sigma-Aldrich) использовали без дополнительной очистки. Использованные в работе растворители (An, Hex) очищали по стандартным методикам [16]. Содержание воды в растворителях определяли по методу Фишера. В конечных продуктах количество воды составляло (мас. %): для AN — 0.02, для Hex — 0.01. Растворы готовили весовым способом

**Таблица 1.** Равновесные концентрации CoTSPc в водно-ацетонитрильном слое ( $[\text{CoTSPc}]^{\chi_{\text{AN}}}$ ) и слое гексана ( $[\text{CoTSPc}]^{\text{Hex}}$ ), коэффициенты распределения CoTSPc в системах Hex–aq ( $K_1$ ) и Hex– $\chi_{\text{AN}}$  ( $K_2$ ) при 25°C

$\chi_{\text{AN}}$ , мол. доли	$[\text{CoTSPc}]^{\chi_{\text{AN}}} \times 10^5$ , моль л <sup>-1</sup>	$[\text{CoTSPc}]^{\text{Hex}} \times 10^6$ , моль л <sup>-1</sup>	$K_1$	$K_2$
0	2.957	0.4381	$0.0146 \pm 0.0007$	
	3.138	0.4344		
	3.265	0.4928		
0.1	2.936	0.7451		$0.0284 \pm 0.0032$
	3.242	1.030		
	3.068	0.8627		
0.2	2.975	1.338		$0.0437 \pm 0.0052$
	2.851	1.370		
	2.889	1.096		
0.3	2.868	1.323		$0.0411 \pm 0.0043$
	2.893	1.124		
	2.985	1.147		
0.4	2.991	1.123		$0.0398 \pm 0.0028$
	2.999	1.288		
	2.886	1.119		
0.5	2.886	1.096		$0.0353 \pm 0.0023$
	3.022	1.011		
	3.230	1.118		

на основе свежеперегнанного водного бидистиллята.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исходя из строения фталоцианинового макроцикла [17, 18], можно выделить следующие вклады в сольватацию CoTSPc: сольватацию координационных центров макрогетероцикла (центрального атома металла, мезо-атомов азота, атомов кислорода и серы в составе периферических заместителей) и сольватацию  $\pi$ -системы. Следует отметить, что сольватация реакционных центров CoTSPc молекулами водно-ацетонитрильного растворителя осуществляется, преимущественно, по донорно-акцепторному механизму, а сольватация ароматической системы – за счет диполь-дипольных и дисперсионных взаимодействий растворенное вещество – растворитель.

Повышение содержания органического компонента в бинарной смеси приводит к значительному ослаблению кислотности смешанного растворителя [19]. Следовательно, если бы сольватация CoTSPc осуществлялась преимущественно за счет донорно-акцепторных взаимодействий “растворенное вещество – растворитель”, мы

должны были бы ожидать значительных изменений в сольватном состоянии макрогетероцикла либо за счет ослабления сольватации атомов азота и кислорода, либо за счет усиления сольватации атомов серы и кобальта. Однако замена воды на водно-ацетонитрильный растворитель не приводит к резко выраженным изменениям устойчивости сольватоконплекса (общий эффект в изменении  $\Delta_r G^0(\text{CoTSPc})$  от смены состава растворителя не превышает  $2.7 \text{ кДж моль}^{-1}$  (рис. 2)). Следовательно, можно полагать, что вклады от пересольватации электронодонорных и электроноакцепторных центров макрогетероцикла практически компенсируют друг друга.

Вода относится к группе высокополярных растворителей, ацетонитрил – к группе среднеполярных растворителей [19], поэтому можно предположить, что изменения в сольватном состоянии CoTSPc в области низких концентраций органического компонента в смешанном растворителе ( $\chi_{\text{AN}} < 0.2$  мол. доли) связаны с ослаблением сольватации ароматической системы за счет снижения энергии универсального типа взаимодействий “растворенное вещество – растворитель”. Дальнейшее повышение содержания органического компонента в смешанном растворителе

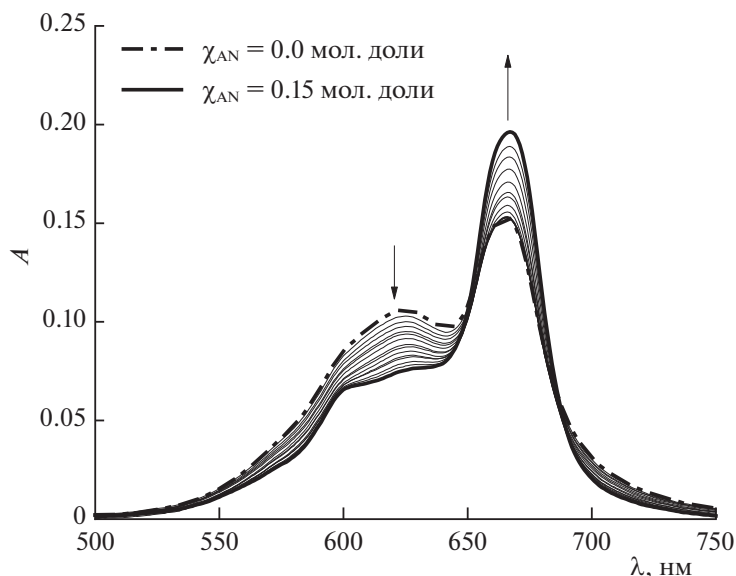


Рис. 3. Изменения в ЭСП при титровании водного раствора CoTSPc ( $3.140 \times 10^{-5}$ – $2.742 \times 10^{-5}$  моль л<sup>-1</sup>) ацетонитрилом.

практически не вызывает изменений в сольватном состоянии CoTSPc (рис. 2). Можно полагать, что при  $\chi_{AN} \sim 0.2$  мол. доли процесс пересольватации CoTSPc практически завершается.

В работе также проанализированы данные по ассоциативному состоянию CoTSPc в изучаемых растворителях. Ранее в работе [20] было установлено, что в воде равновесие мономер-ассоциат смещено в сторону существования CoTSPc в растворе в виде димеров, причем димеризация металлофталоцианина в водных растворах осуществляется преимущественно по Н-типу [8]. На рис. 3 показаны электронные спектры поглощения (ЭСП) при разведении раствора CoTSPc в смеси вода–ацетонитрил. Анализ этих кривых позволил установить, что уже при первых добавках ацетонитрила в водный раствор ассоциативное равновесие смещается в сторону мономерных форм макроцикла.

Таким образом, установлено, что повышение содержания ацетонитрила в смешанном растворителе приводит к десольватации CoTSPc, обусловленной ослаблением сольватации ароматической системы фталоцианинового металлокомплекса. Вклады от пересольватации электронодонорных и электроноакцепторных центров CoTSPc в изменение энергии Гиббса переноса макрогетероцикла в значительной степени компенсируют друг друга.

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 17-73-20017).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Koifman O.I., Ageeva T.A., Beletskaya I.P. et al. // *Macroheterocycles*. 2020. V. 13. № 4. P. 311. <https://doi.org/10.6060/mhc200814k>
2. Bettini S., Valli L., Giancane G. // *Molecules*. 2020. V. 25. № 16. P. 3742. <https://doi.org/10.3390/molecules25163742>
3. Ibrahim-Ouali M., Dumur F. // *Ibid.* 2019. V. 24. № 7. P. 1412. <https://doi.org/10.3390/molecules24071412>
4. Li X., De Zheng B., Peng X.H. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2019. V. 379. P. 147. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.08.003>
5. Sorokin A.B. // *Chem. Rev.* 2013. V. 113. № 10. P. 8152. <https://doi.org/10.1021/cr4000072>
6. Bottari G., Torre G. de la, Guldi D.M. et al. // *Ibid.* 2010. V. 110. № 11. P. 6768. <https://doi.org/10.1021/cr900254z>
7. Leznoff C.C., Lever A.B.P. (Eds) // *Phthalocyanines: Properties and Applications*, V. 4, VCH: New York, 1996. 524 p.
8. Воронина А.А., Кузьмин И.А., Ващурич А.С. и др. // *Журн. общ. химии*. 2014. Т. 84. № 9. С. 1540.
9. Филиппова А.А., Кернер А.А., Знойко С.А. и др. // *Журн. неорган. химии* 2020. Т. 65. № 2. С. 243. <https://doi.org/10.31857/S0044457X2002004X>
10. Зевакин М.А., Граждан К.В., Душина С.В. и др. // *Журн. физ. химии*. 2006. Т. 80. № 8. С. 1445.
11. Chin Y., Lim S.H., Zorlu Y. et al. // *PLoS One* 2014. V. 9. № 5. P. E97894. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0097894>
12. Kuz'mina I.A., Volkova M.A., Kuz'mina K.I. et al. // *J. Mol. Liq.* 2019. V. 276. P. 78. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.11.097>

13. *Кузьмина И.А., Волкова М.А., Маров А.С. и др.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 10. С. 1501. <https://doi.org/10.31857/S0044453720100180>
14. *Pham T.L., Usacheva T.R., Kuz'mina I.A. et al.* // J. Mol. Liq. 2020. V. 318. P. 114308. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114308>
15. *Райхардт К.* // Растворители и эффекты среды в органической химии: Пер. с англ., М.: Мир, 1991. 763 с.
16. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Д. и др.* // Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. Пер. с англ. Н.Н. Тихомировой, под ред. Я.М. Варшавского, М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 520 с.
17. *Березин Б.Д.* // Координационные соединения порфиринов и фталоцианина, М.: Наука, 1978. 280 с.
18. *Березин Б.Д.* // Изв. вузов. Хим. и хим. технол. 2008. Т. 51. № 9. С. 11.
19. *Фиалков Ю.Я.* // Не только в воде, Л.: Химия, 1989. 88 с.
20. *Вашурин А.С.* // Изв. Академии наук, серия хим. 2016. № 9. С. 2220.