

СОЛЬВАТАЦИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕТРАСУЛЬФОФТАЛОЦИАНИНАТА КОБАЛЬТА В ВОДНО- ДИМЕТИЛФОРМАМИДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2023 г. М. А. Кованова^{а,*}, И. А. Кузьмина^а, А. С. Постнов^а, А. О. Корнева^а, А. С. Вашурин^а

^аИвановский государственный химико-технологический университет,
Шереметевский пр., 10, Иваново, 153000, Россия

*e-mail: maria.a.kovanova@gmail.com

Поступила в редакцию 09.08.2022 г.

После доработки 18.09.2022 г.

Принята к публикации 20.09.2022 г.

В настоящей работе изучено влияние состава и свойств смешанного растворителя вода – N,N-диметилформамид ($\chi_{\text{DMF}} = 0.0\text{--}1.0$ мол. доли) на изменения в сольватном состоянии 3(4),10(11),17(18),24(25)-тетрасульфопфталоцианината кобальта (CoTSPc). Определена область электрохимической устойчивости электролитной системы CoTSPc–DMF при 25.0°C. Методы исследования: метод межфазного распределения вещества, электронная спектроскопия поглощения, циклическая вольтамперометрия.

Ключевые слова: металлофталоцианин, сольватация, электрохимические свойства, водно-органические растворители

DOI: 10.31857/S0044453723030147, **EDN:** DXRJAC

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое внимание уделяется созданию супрамолекулярных систем на основе тетрапиррольных макрогетероциклических соединений в связи с возможностями их использования в молекулярной электронике [1], нелинейной оптике [2] и медицине [3]. Фталоцианины и их металлокомплексы привлекают внимание исследователей как модели различных фотофизических процессов, а также как основа диагностических, фототерапевтических и других лекарственных средств [4, 5]. Варьирование природой периферического окружения макроциклического остова дает возможность управлять растворимостью этих соединений в водных и органических средах, что немаловажно при создании жидкофазных систем и гибридных материалов.

В настоящей работе изучены сольватация и электрохимические свойства 3(4),10(11),17(18),24(25)-тетрасульфопфталоцианината кобальта (CoTSPc, рис. 1) в водно-диметилформамидных растворителях, что является продолжением ранее начатых исследований [6–10] по изучению влияния состава водно-органических растворителей на процессы самоассоциации сульфозамещенных фталоцианинатов *d*-металлов и изменения в сольватном состоянии реагентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовка реагентов

3(4),10(11),17(18),24(25)-тетрасульфопфталоцианинат кобальта – коммерчески доступный реактив Sigma-Aldrich. В электронном спектре поглощения (ЭСП) водного раствора CoTSPc (рН 7.2) регистрировались два максимума поглощения (λ_{max}) при 625 (димер) и 665 нм (мономер).

Растворители абсолютизировали при использовании стандартных методик и хранили в атмосфере азота. В конечных продуктах количество воды определялось по методу Фишера и состав-

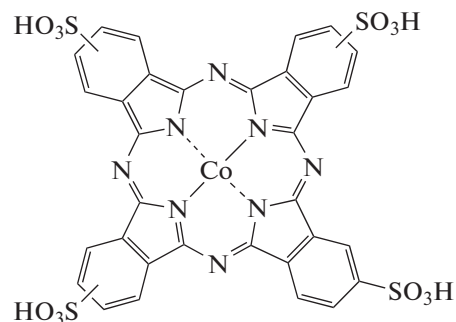


Рис. 1. Структурная формула 3(4),10(11),17(18),24(25)-тетрасульфопфталоцианината кобальта.

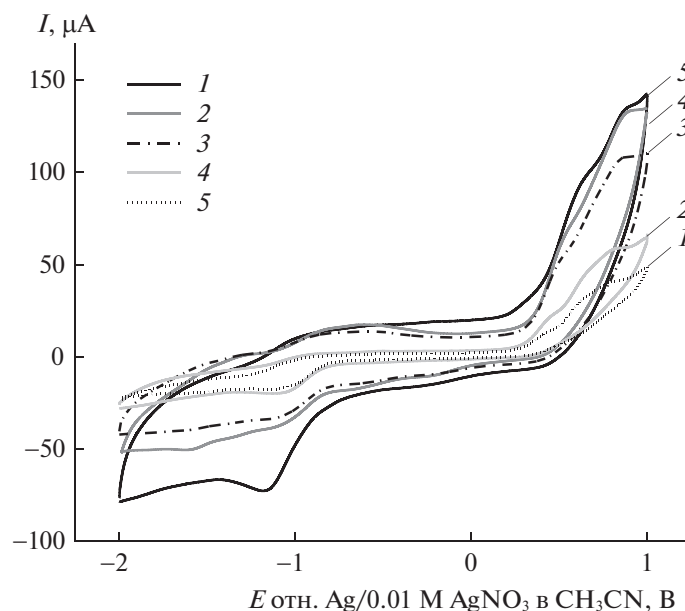


Рис. 2. Влияние скорости развертки потенциала на морфологию ЦВА-кривых CoTSPc (5×10^{-3} моль л $^{-1}$) в среде DMF (рабочий электрод – ВА-УС). Скорость линейной развертки потенциала, мВ с $^{-1}$: 1 – 10, 2 – 25, 3 – 100, 4 – 150, 5 – 200.

ляло (мас. %): для N,N-диметилформамида – 0.01, для ацетонитрила – 0.02, для гексана – 0.01. Растворы готовили весовым способом на основе свежеперегнанного водного бидистиллята.

Определение области электрохимической устойчивости электролитной системы CoTSPc–DMF при 25.0°С методом циклической вольтамперометрии

Регистрация циклических вольтамперограмм (ЦВА-кривых, рис. 2) CoTSPc в DMF осуществлялась с использованием потенциостата “Эко-тест ВА” (Россия) при включении электрохимической ячейки по трехэлектродной схеме. В качестве вспомогательного электролита использовали тетрабутиламмония перхлорат (ТВАР, 99%) – коммерчески доступный реактив (Sigma-Aldrich), который осушали расплавлением в вакууме непосредственно перед использованием для удаления следов остаточной воды. Рабочим электродом служил углеситалловый стационарный дисковый электрод с уплотнением (ВА-УС) (“Эко-никс-Эксперт”, Россия) с площадью рабочей поверхности 3.14 мм 2 . В качестве электрода сравнения при записи ЦВА-кривых служила система Ag/0.01 М AgNO $_3$ в CH $_3$ CN ($E_0(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = +0.20$ В). Все потенциалы в работе приведены относительно этого электрода сравнения. Платиновая проволока использовалась в качестве вспомогательного электрода.

При регистрировании волны ЦВА скорость развертки потенциала на потенциостате исполь-

зовалась в интервале от 10 до 200 мВ с $^{-1}$. Измерения осуществлялись в термостатируемой ($25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$) электрохимической ячейке в атмосфере инертного газа (аргон). Объем рабочего раствора был равен 5 мл, а концентрация субстрата составляла 5×10^{-3} моль л $^{-1}$. Между измерениями или непосредственно перед регистрацией ЦВА раствор активно перемешивался посредством магнитной мешалки в атмосфере постоянного тока инертного газа.

Определение коэффициентов распределения и энергий Гиббса переноса CoTSPc в системе гексан–(вода–DMF)

Коэффициенты распределения CoTSPc в растворителях вода–DMF 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 исследованию сольватации таких макроциклических молекул, как фталоцианины, краун-эффиры и циклодекстрины в бинарных смесях водно-органических и неводных растворителей [6, 11, 12].

В ходе эксперимента в герметичной термостатируемой ячейке проводили смешение водно-диметилформамидного растворителя, содержащего $\sim 3 \times 10^{-5}$ М CoTSPc, с фазой гексана. Температура в реакционном объеме в ходе эксперимента составляла $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Перемешивание раствора в

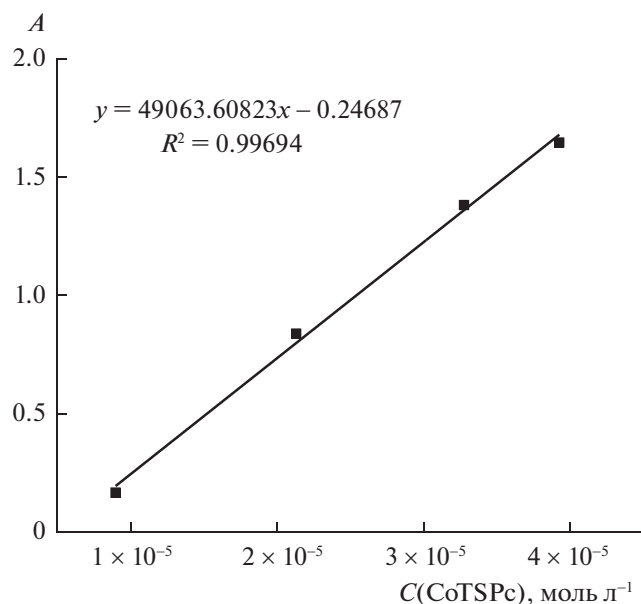


Рис. 3. Калибровочный график для определения $[\text{CoTSPc}]^{\chi_{\text{DMF}}} = 1.0$ (при $\lambda = 675 \text{ нм}$).

ячейке продолжалось в течение 8 часов. После отстаивания в течение 15 часов отбирали пробу нижнего слоя гетерогенной системы ($\text{CoTSPc} + \chi_{\text{DMF}}$) и определяли равновесную концентрацию CoTSPc в водно-органическом слое ($[\text{CoTSPc}]^{\chi_{\text{DMF}}}$). Для этой цели строили калибровочные графики зависимости оптической плотности водно-диметилформамидного раствора CoTSPc вблизи максимума полосы поглощения исследуемого вещества от его концентрации (рис. 3). Для каждого состава растворителя графики зависимостей были аппроксимированы линейно методом наименьших квадратов. Аппроксимационные уравнения были использованы для расчета $[\text{CoTSPc}]^{\chi_{\text{DMF}}}$.

Электронные спектры поглощения (рис. 4) регистрировали в кварцевых кюветках с толщиной оптического слоя 1 см на спектрофотометре Unicso 2800 в спектральном диапазоне 300–900 нм. При проведении эксперимента ячейку термостатировали.

Равновесную концентрацию CoTSPc в слое гексана ($[\text{CoTSPc}]^{\text{Hex}}$) определяли по формуле (1)

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

где $\text{CoTSPc}_{\text{исх}}$ — исходная концентрация CoTSPc в слое χ_{DMF} до образования гетерогенной смеси, моль л^{-1} , принимая, что аликвотные части смешиваемых растворителей ($V^{\chi_{\text{DMF}}}$ и V^{Hex}) были равны, а объем реакционной среды в ходе эксперимента оставался постоянным.

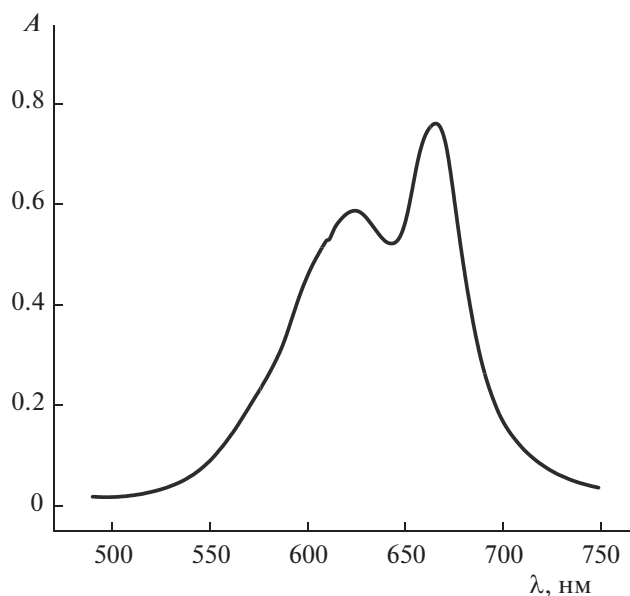


Рис. 4. Пример ЭСП водного раствора CoTSPc (3.140×10^{-5} моль л^{-1}).

Коэффициенты распределения CoTSPc между несмешивающимися фазами (K , таблица 1) рассчитывали по уравнению:

$$K = [\text{CoTSPc}]^{\text{Hex}} / [\text{CoTSPc}]^{\chi_{\text{DMF}}}. \quad (2)$$

Погрешности в величинах K определялись как стандартное среднеквадратическое отклонение для трех параллельных опытов в каждом составе смешанного растворителя.

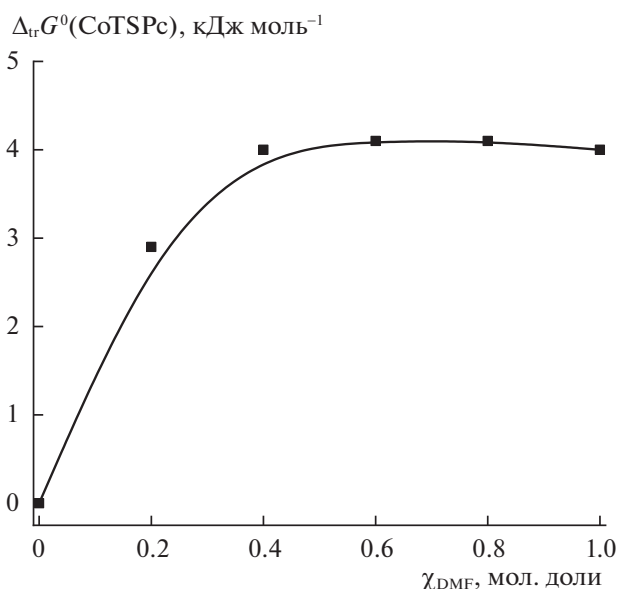


Рис. 5. Энергии Гиббса переноса CoTSPc из воды в смешанные растворители вода-DMF.

Таблица 1. Равновесные концентрации CoTSPc в водно-диметилформамидном слое ($[\text{CoTSPc}]^{\chi_{\text{DMF}}}$) и слое гексана ($[\text{CoTSPc}]^{\text{Hex}}$), коэффициенты распределения CoTSPc в системах гексан–вода (K_1) и гексан– χ_{DMF} (K_2) при 25.0°C

χ_{DMF} , мол. доли	$[\text{CoTSPc}]_{\chi_{\text{DMF}}}$, моль л ⁻¹	$[\text{CoTSPc}]_{\text{Hex}}$, моль л ⁻¹	K_1	K_2
0	2.957×10^{-5}	4.381×10^{-7}	0.0146 ± 0.0007	
	3.138×10^{-5}	4.344×10^{-7}		
	3.265×10^{-5}	4.928×10^{-7}		
0.2	3.000×10^{-5}	9.620×10^{-7}		0.0473 ± 0.0197
	2.871×10^{-5}	1.158×10^{-6}		
	2.804×10^{-5}	1.951×10^{-6}		
0.4	2.786×10^{-5}	2.250×10^{-6}		0.0744 ± 0.0124
	2.780×10^{-5}	2.288×10^{-6}		
	3.094×10^{-5}	1.860×10^{-6}		
0.6	2.873×10^{-5}	2.326×10^{-6}		0.0771 ± 0.0101
	2.886×10^{-5}	2.444×10^{-6}		
	2.813×10^{-5}	1.846×10^{-6}		
0.8	2.799×10^{-5}	2.001×10^{-6}		0.0764 ± 0.0043
	2.899×10^{-5}	2.297×10^{-6}		
	3.099×10^{-5}	2.433×10^{-6}		
1.0	2.790×10^{-5}	2.180×10^{-6}		0.0728 ± 0.0052
	2.978×10^{-5}	2.015×10^{-6}		
	3.091×10^{-5}	2.243×10^{-6}		

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

$$\Delta_{\text{tr}}G^0(\text{CoTSPc})_{\text{aq} \rightarrow \chi_{\text{DMF}}} = RT \ln \frac{[\text{CoTSPc}]^{\text{aq}}}{[\text{CoTSPc}]^{\chi_{\text{DMF}}}} = RT \ln \frac{K_2}{K_1}, \quad (3)$$

где $[\text{CoTSPc}]^{\text{aq}}$ – это частный случай $[\text{CoTSPc}]^{\chi_{\text{DMF}}}$ с $\chi_{\text{DMF}} = 0.0$ мол. доли; K_1 и K_2 – коэффициенты распределения CoTSPc в системах вода–Hex и χ_{DMF} –Hex соответственно.

Полученные значения энергий Гиббса переноса CoTSPc принимались за стандартные, что обусловлено низкими концентрационными условиями и отсутствием концентрационных зависимостей коэффициентов распределения CoTSPc в условиях эксперимента. Зависимость $\Delta_{\text{tr}}G^0(\text{CoTSPc})$ от состава водно-диметилформамидного растворителя представлена на рис. 5.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электрохимическая устойчивость электролитной системы CoTSPc–DMF

Поскольку апротонные органические растворители имеют гораздо более высокую электрохимическую устойчивость, чем водные растворы, в настоящей работе методом циклической вольтамперометрии определена область электрохимической устойчивости электролитной системы CoTSPc–DMF.

На рис. 2 приведены циклические вольтамперограммы, полученные для CoTSPc в DMF в присутствии ТВАР (ВА–УС) при различных скоростях развертки потенциала. Как видно из представленных данных, наблюдается ряд пиков в катодной и анодной областях, по-видимому, связанных с восстановлением и окислением центрального иона металла и органического лиганда. Можно отметить, что в катодной области потенциалов при сканировании потенциала рабочего электрода до -2.0 В (отн. Ag/AgNO₃ 0.01 М в CH₃CN) изучаемый металлокомплекс является стабильным. При более катодных значениях по-

тенциала рабочего электрода происходит восстановление используемого фонового электролита (ТВАР, 0.1 М). Анодный предел разложения раствора исследуемой электролитной системы, в свою очередь, определен реакцией окисления фонового электролита. С увеличением скорости сканирования морфология ЦВА-кривых в целом не изменялась (рис. 2).

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что CoTSPc является устойчивым во всем диапазоне составов смешанных водно-диметилформамидных растворителей, что, в свою очередь, позволяет проводить дальнейшие исследования по изучению его сольватации в этих средах.

Сольватация CoTSPc в смешанных растворителях вода-DMF

Исходя из строения фталоцианинового металлокомплекса [13], можно выделить несколько сольватационных центров CoTSPc, а именно: координационный узел, мезо-атом азота и периферию макрогетероцикла. Можно полагать, что сольватация реакционных центров CoTSPc молекулами водно-диметилформамидного растворителя будет преимущественно осуществляться по донорно-акцепторному механизму, а сольватация ароматической системы – за счет диполь-дипольных и дисперсионных взаимодействий “растворенное вещество–растворитель”.

Повышение содержания DMF в бинарной смеси приводит к значительному ослаблению кислотности смешанного растворителя [14], что, в свою очередь, должно приводить к существенным изменениям в сольватном состоянии макрогетероцикла либо за счет усиления сольватации атомов серы и кобальта, либо за счет ослабления сольватации атомов азота и кислорода. Однако, как следует из рис. 5, изменение устойчивости сольватоконплекса при смене состава растворителя не превышает 4 кДж/моль. Это может быть обусловлено компенсационным эффектом между вкладами от пересольватации электронодонорных и электроноакцепторных центров макрогетероцикла в изменение $\Delta_{tr}G^0(\text{CoTSPc})$ с незначительным преобладанием вклада от десольватации атомов азота и кислорода. Компенсационный эффект сольватационных вкладов реакционных центров макрогетероцикла в $\Delta_{tr}G^0(\text{CoTSPc})$ наблюдался при его переносе из воды в смешанные растворители вода-ацетонитрил [6].

Снижение устойчивости сольватоконплекса CoTSPc– χ_{DMF} в области низких концентраций органического компонента в смешанном растворителе ($\chi_{\text{DMF}} < 0.4$ мол. доли) может быть также обусловлено ослаблением сольватации ароматической системы за счет снижения энергии уни-

версального типа взаимодействий “растворенное вещество–растворитель” вследствие снижения полярности растворителя [14]. При $\chi_{\text{DMF}} > 0.4$ мол. доли не происходит существенных изменений в сольватном состоянии CoTSPc (рис. 5), поэтому можно полагать, что при $\chi_{\text{DMF}} \sim 0.4$ мол. доли процесс пересольватации CoTSPc практически завершается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что изучаемая в работе электролитная система является электрохимически устойчивой во всем диапазоне составов водно-диметилформамидных растворителей ($\chi_{\text{DMF}} = 0.0–1.0$ мол. доли). Повышение содержания DMF в смешанном растворителе приводит к незначительным изменениям устойчивости CoTSPc, что обусловлено компенсационным эффектом между вкладами от пересольватации электронодонорных и электроноакцепторных центров макрогетероцикла в изменение $\Delta_{tr}G^0(\text{CoTSPc})$ с незначительным преобладанием вклада от десольватации атомов азота и кислорода, а также ослаблением сольватации ароматической системы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (проект МК-4839.2022.1.3). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gorbunov A.V., Garcia Iglesias M., Guilleme J. et al. // Sci. Adv. 2017. V. 3. № 9. e1701017. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1701017>
2. Shehzad F.K., Zhou Y., Zhang L. et al. // J. Phys. Chem. 2018. V. 1280. № 2. P. 1280. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b11244>
3. Gontero D., Lessard-Viger M., Brouard D. et al. // Microchem. J. 2017. P. 316. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2016.10.007>
4. Leznoff C.C., Lever A.B.P. (Eds) // Phthalocyanines: Properties and Applications, VCH: Weinheim, 1989, 1993, 1996. V. 1-4.
5. McKeown N.B. // Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function, Cambridge University Press, 1998.
6. Кованова М.А., Кузьмина И.А., Постнов А.С. и др. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 4. С. 538. <https://doi.org/10.31857/S0044453722040185>
7. Воронина А.А., Филиппова А.А., Знойко С.А. и др. // Журн. неорганической химии. 2015. Т. 60. № 11. С. 1537. <https://doi.org/10.7868/S0044457X15110239>

8. *Vashurin A., Filippova A., Voronina A. et al.* // J. Porphy. Phthalocyanines. 2015. V. 19. № 8. P. 983.
<https://doi.org/10.1142/S1088424615500753>
9. *Voronina A., Filippova A., Razumov M. et al.* // Eur. Chem. Bull. 2015. V. 4. № 7. P. 335.
<https://doi.org/10.17628/ecb.2015.4.335-339>
10. *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>
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. *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>
13. *Liao M.-S., Scheiner S.* // J. Chem. Phys. 2001. V. 114. № 22. P. 9780.
<https://doi.org/10.1063/1.1367374>
14. *Podsiadla M., Rzeszotarska J., Kalinowski M.K.* // Collect. Czech. Chem. Commun. 1994. V. 59. № 6. P. 1349.
<https://doi.org/10.1135/cccc19941349>