ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 6, с. 794–799

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.11:536.7

ТЕРМОХИМИЯ РАСТВОРЕНИЯ ТЕТРА-4-(4'-КАРБОКСИФЕНИЛОКСИ)- И ТЕТРА-4-(4'-КАРБОКСИФЕНИЛТИО) ФТАЛОЦИАНИНОВ МЕДИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КОН ПРИ 298.15 К

© 2023 г. О. Н. Крутова[a,*], В. Е. Майзлиш[a], В. В. Черников[a], Т. В. Тихомирова[a], П. Д. Крутов[a]

[a] *Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

**e-mail: kdvkonkpd@yandex.ru*

Поступила в редакцию 02.10.2022 г.
После доработки 04.10.2022 г.
Принята к публикации 05.10.2022 г.

Получены комплексы состава: CuPc(4-S-C_6H_4-COOH)$_4$ и CuPc(4-O-C_6H_4-COOH)$_4$, нерастворимые в воде. Значения стандартных энтальпий образования данных соединений рассчитаны аддитивно-групповым методом, основанным на групповой систематике с классификацией фрагментов типа Бенсона, учитывающей влияние первичного окружения атомов. Тепловые эффекты растворения кристаллических фталоцианинов в водных растворах различной концентрации KOH при температуре 298.15 K определяли прямым калориметрическим методом. Значения тепловых эффектов ступенчатой диссоциации CuPc(4-S-C_6H_4-COOH)$_4$, CuPc(4-O-C_6H_4-COOH)$_4$, были рассчитаны с помощью компьютерной программы HEAT. Рассчитаны стандартные энтальпии образования продуктов диссоциации CuPc(4-S-C_6H_4-COOH)$_4$ и CuPc(4-O-C_6H_4-COOH)$_4$ в водном растворе.

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

DOI: 10.31857/S0044453723060134, **EDN:** KCKJBJ

Фталоцианины (Pc) – класс соединений, уникальные физико-химические свойства которых исследуются во многих областях современной науки [1, 2]. Сочетание ценных фотофизических характеристик и высокой (термо)химической устойчивости обусловливает возможность получения на основе фталоцианинов различных оптоэлектронных устройств: зарядовой памяти и активного слоя CD/DVD-дисков, газовых сенсоров, светоизлучающих устройств, оптических ограничителей и фоторефрактивных материалов, сенсибилизаторов в препаратах для фотодинамической терапии онкологических заболеваний. Они широко используются в качестве красителей, катализаторов для очистки углеводородов от сернистых соединений [3–8]. Важное место в ряду производных фталоцианинов занимают фенилокси- и фенилтиозамещенные Pc, обладающие растворимостью в органических растворителях, что расширяет возможные области практического применения. Такие комплексы значительно уступали по термической устойчивости незамещенным Pc [8].

В данной работе в качестве объекта исследования были выбраны комплексы: CuPc(4-S-C_6H_4-COOH)$_4$ (**1**) и CuPc(4-O-C_6H_4-COOH)$_4$ (**2**) (рис. 1).

Целью данной работы было определение стандартных энтальпий образования комплексов состава CuPc(4-S-C_6H_4-COOH)$_4$ и CuPc(4-O-C_6H_4-COOH)$_4$ и продуктов их диссоциации в водном растворе по тепловым эффектам растворения препаратов в водных растворах KOH при 298.15 K.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение исследуемых тетракарбоновых кислот фталоцианина меди проводили по несколько измененной методике, представленной в работах [9, 10] (схема 1).

Тщательно растертую смесь 0.25 ммоль замещенного фталонитрила [66 мг 4-(4'-карбоксифенокси)- или 70 мг 4-(4'-карбоксифенилтио)фталонитрила], 14 мг (0.07 ммоль) моногидрата ацетата меди и 15 мг (0.25 ммоль) мочевины помещали в кварцевую пробирку, нагревали до температуры 453.15–463.15 K и выдерживали при этой температуре до затвердения массы. Плав тщательно растирали, промывали 10%-ным водным раствором соляной кислоты, водой до нейтральной среды и отсутствия в промывных водах ионов хлора, сушили. Синтезированные комплексы очищали переосаждением из концентри-

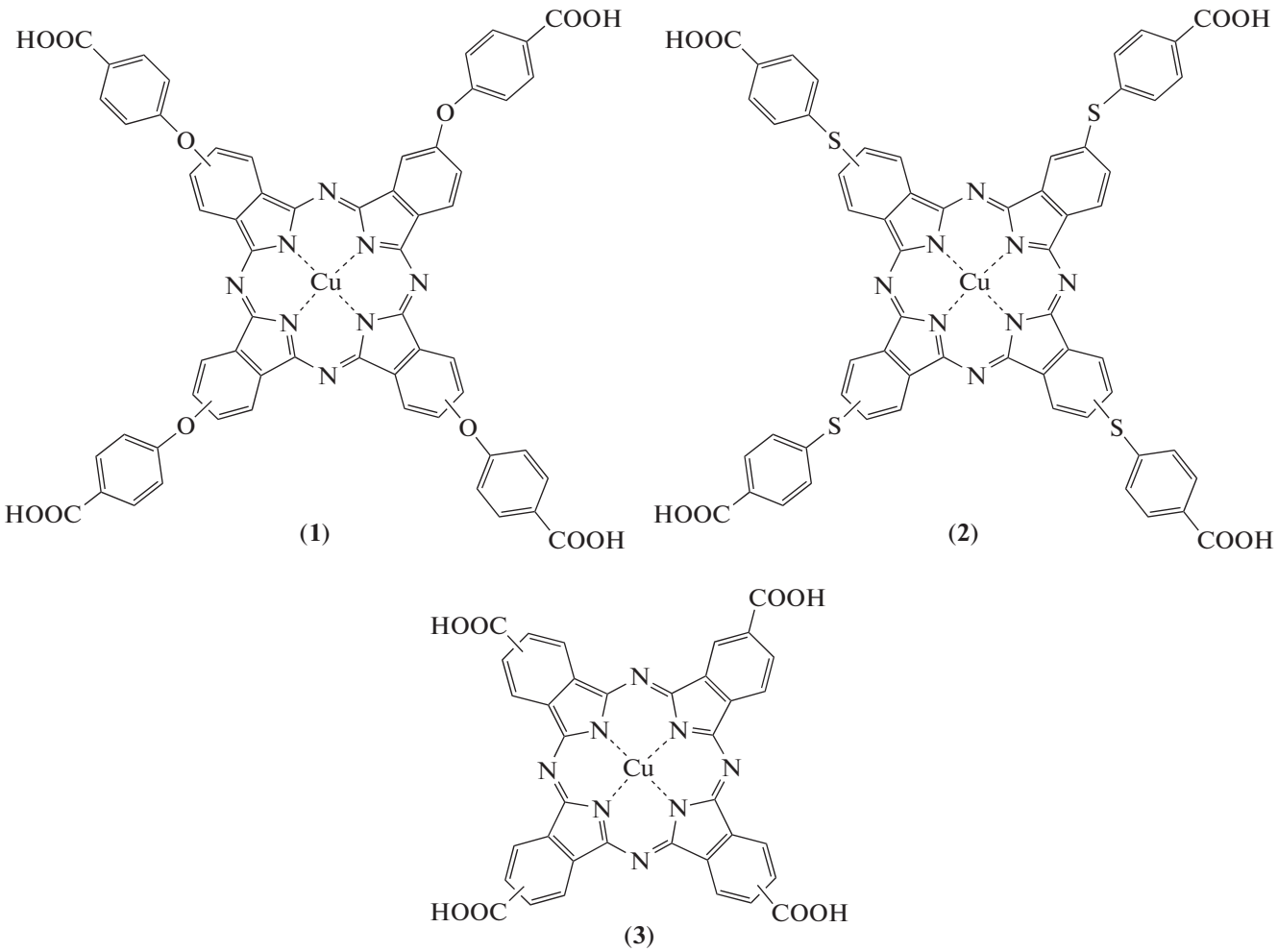


Рис. 1. Структурные формулы соединений: CuPc(4-O-C_6H_4-COOH)$_4$ (**1**); CuPc(4-S-C_6H_4-COOH)$_4$ (**2**), CuPc(-COOH)$_4$ (**3**).

рованной серной кислоты с последующей экстракцией примесей ацетоном и этанолом в аппарате Сокслета. Полученные соединения сушили под вакуумом при температуре 373.15–383.15 K.

Выход продуктов, результаты элементного анализа, данные масс-спектрометрии (MALDI-NOF-MS), колебательной и электронной спектроскопии представлены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты элементного анализа, данные масс-спектрометрии (MALDI-NOF-MS), колебательной и электронной спектроскопии

Параметр	Комплекс **1** CuPc(4-OC_6H_4-COOH)$_4$			Комплекс **2** CuPc(4-SC_6H_4-COOH)$_4$		
Выход, мг (%)	32(45)			56(75)		
Элементный анализ, %	C	H	N	C	H	N
	64.3/63.9	2.9/3.1	10.0/9.4	60.8/60.2	2.7/3.0	9.5/9.0
MALDI–NOF–MS, *m/z*	1120.45			1184.75		
ИК-спектр, ν, $см^{-1}$	1751 (–COOH); 1170 (Ar–O–Ar)			1772 (–COOH); 1137 (Ar–S–Ar)		
ЭСП (ДМФА), λ_{max}, нм	621; 667			635; 685		

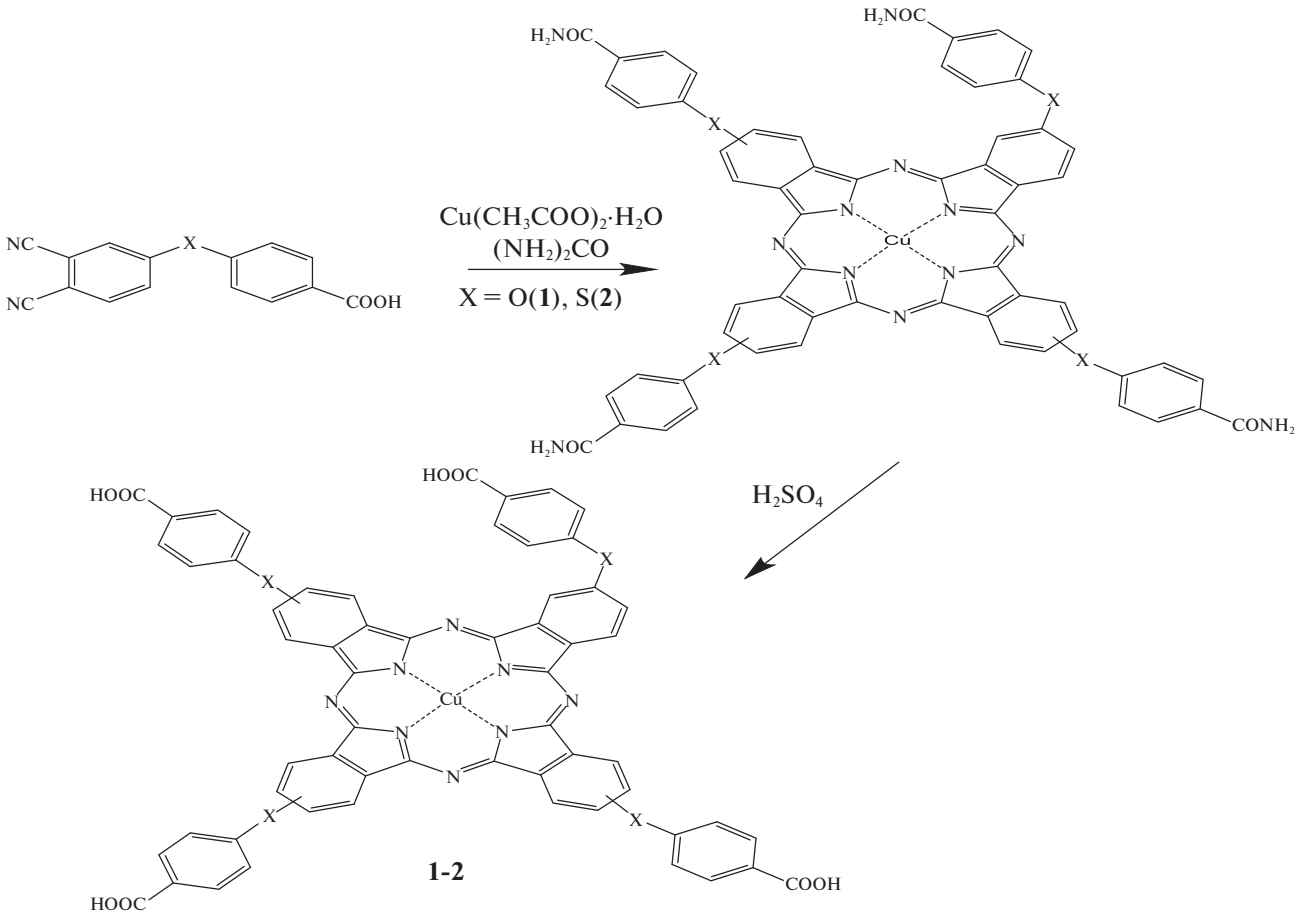


Схема 1. Полученные тетра-4-карбоксиметаллофталоцианины.

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 $T = (293.15–308.15) \pm 0.01$ K и $P = 100.5 \pm 0.7$ кПа и автоматической регистрацией температуры [11]. В качестве датчика температуры использовался термистор КМТ-14. Температурный контроль калориметрической ячейки осуществлялся в термостате, снабженном ПИД-регулятором с точностью 0.002 K. 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 термометрическая чувствительность калориметрической установки составила $(0.5–2) \times 10^{-2}$ 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 $\Delta_{sol}H(\infty H_2O) = 17.25 \pm \pm 0.06$ кДж/моль отличалось от нормативного $\Delta_{sol}H(\infty H_2O) = 17.22 \pm 0.04$ кДж/моль на 0.3% [12]. Доверительный интервал среднего значения ΔH рассчитывали с вероятностью 0.95.

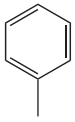
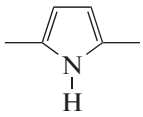
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Значения стандартных энтальпий образования CuPc(4-S-C_6H_4-COOH)$_4$, и CuPc(4-O-C_6H_4-COOH)$_4$ рассчитаны с использованием аддитивного группового метода, основанного на групповой систематике с классификацией фрагментов типа Бенсона, учитывающей влияние первичного окружения атомов [13–15]. Расчет энтальпии сгорания и образования испытуемого соединения проводили по формуле:

$$\Delta_{c(f)}H^{\circ}_{(кр)} = \sum_{i}^{n} A_i \Delta_{c(f)}H^{0}_{i}, \quad i = 1, 2, 3, \ldots n, \qquad (1)$$

где $\Delta_{c(f)}H_{(кр)}$ – энергетический вклад в энтальпию сгорания определенной атомной группы, A_i –

Таблица 2. Численные значения энергетических вкладов в значения энтальпии образования в соответствии с классификацией Бенсона [13–15]

Группа	Количество групп (n)	$-\Delta_f H^\circ_{(тв)i}$, кДж/моль
	4	−41.13 ± 33.70
(C)–COOH	4	453.30 ± 2.30
$(C)_2O$	4	92.47**
$(C)_2S$	4	48.2**
 (Пиррол)	4	−329.95 ± 41.14***
$(C)_2(O)–CH$	4	−0.10 ± 4.60
$(C)_3–CH$	12	−19.90 ± 29.30
$(C)_3–N$	4	−102.00 ± 64.30
$(C)_4–Cu$*	1	−3048.2 ± 43.4

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

** Величина погрешности авторами не указана.

*** Величина вклада и погрешность рассчитана исходя из погрешности экспериментальных величин энтальпий образования 2,4-диметил-3-этил-5-карбэтоксипиррола [$(Me)_2$EtCEOP] и 5,5-дикарбэтокси-4,4-диметил-3,3-диэтилдипирролилметана-2,2-[$(CEO)_2(Me)_2(Et)_2$DPM].

число таких атомных групп в молекуле, n – число типов атомных групп в молекуле.

В табл. 2 представлены исходные данные для расчета $\Delta_f H^\circ_{(кр)} = 2996.6 \pm 1.9$ кДж/моль (соединение **1**) и $\Delta_f H^\circ_{(кр)} = 2819.2 \pm 1.9$ кДж/моль (соединение **2**) исследуемых соединений.

Процесс растворения в растворе KOH можно представить следующей схемой:

$$H_4L(кр.) + 4OH^-(р\text{-}р, nH_2O) \rightarrow \rightarrow L^{4-}(р\text{-}р, nH_2O) + 4H_2O. \quad (2)$$

Графическая экстраполяция энтальпий растворения исследуемых соединений в растворах гидроксида калия к нулевой ионной силе представлена на рис. 2. Экспериментальные данные приведены в табл. 3.

Тепловые эффекты растворения кислоты в растворе KOH при нулевой ионной силе рассчитывали по уравнению [16]:

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

где $\Delta_r H_i$ и $\Delta_r H_i^\circ$ – тепловые эффекты процесса (2) при конечных и нулевых значениях ионной силы.

Используя значения стандартных энтальпий образования гидроксид-иона $\Delta_f H^\circ(OH^-, р\text{-}р, H_2O, ст.\ с., 298.15\ K) = -230.04 \pm 0.08$ кДж/моль и воды в водном растворе $\Delta_f H^\circ(H_2O, ж, 298.15\ K) = -285.83 \pm 0.04$ кДж/моль, рекомендованные справочником [17], была рассчитана стандартная энтальпия образования депротонированного L^{4-} аниона:

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

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

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

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

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

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

Значения $\Delta_{dis}H(H_4L, 298.15\ K)$; $\Delta_{dis}H(H_3L^-, 298.15\ K)$, $\Delta_{dis}H(H_2L^{2-}, 298.15\ K)$, $\Delta_{dis}H(HL^{3-}, 298.15\ K)$, были рассчитаны с помощью компьютерной программы HEAT [18, 19]. Программа HEAT предназначена для обработки данных калориметрических измерений с целью расчета констант равновесия и тепловых эффектов реакций в растворах. Помимо матрицы стехиометрических коэффициентов, логарифмов констант равновесия и общих концентраций базисных частиц в начальном и конечном состояниях, в расчет вводят экспериментально определенные из-

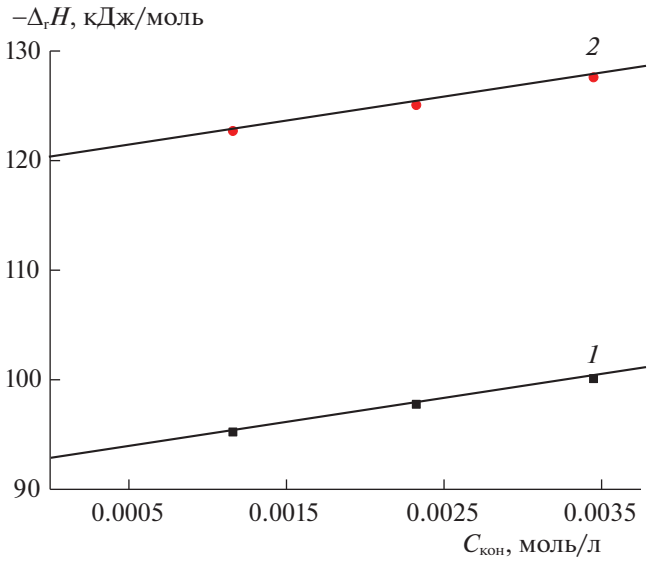


Рис. 2. Графическое определение теплового эффекта растворения $H_4L_{(к)}$ в растворе KOH при бесконечном разведении соединений **1** и **2**.

менения энтальпии, $\Delta H'_{эксп}$ и известные мольные тепловые эффекты $\Delta_r H$. Для изучаемых реакций в расчет вводят оценочные значения lg$K$, приближенные значения $\Delta_r H$ вводить не требуется. Расчет $\Delta_r H$ изучаемых реакций проводится путем минимизации функции вида:

$$F = \sum(\Delta H'_{эксп} - \Delta H'_{расч})_l^2 \omega_l, \quad (9)$$

где $\Delta H'_{эксп}$ – изменение энтальпии системы в результате протекания исследуемых реакций. Минимизируемая функция F представляет собой остаточную сумму квадратов отклонений при решении системы линейных уравнений методом взвешенных наименьших квадратов. Полученные значения представлены в табл. 4.

В работе [20] представлены данные по энтальпиям растворения кристаллического тетра-4-карбоксиметаллофталоцианина меди CuPc(4-COOH)$_4$ (соединение **3**) в водных растворах KOH. Комплексы **1–3** растворяются в водных растворах щелочи с большим экзоэффектом, который минимален у соединения **3** и составляет –78.5 кДж/моль. У комплексов **2** и **1**, т.е. содержащих фрагменты тиофенола и фенола, он равен уже –120.5 кДж/моль и –92.3 кДж/моль соответственно.

Можно предположить, что все четыре –COOH-группировки этих соединений эквивалентны по способности отщеплять H^+ в растворе. Вероятно, в процессе титрования водных растворов соединений **1–3** первоначально будет происходить изменение pH за счет ионизации четырех карбоксильных групп, которые вероятно могут в

Таблица 3. Энтальпии растворения соединений **1** и **2** в растворе KOH при различных концентрациях и T = 298.15 K

$m \times 10^{-3}$, г (**1**)	$C_{KOH} \times 10^4$, моль/л	$-\Delta_{sol}H$, кДж/моль	$m \times 10^{-3}$, г (**2**)	$-\Delta_{sol}H$, кДж/моль
0.0010	1.162	95.22 ± 0.27	0.0010	122.73 ± 0.26
0.0011		95.16 ± 0.28	0.0011	122.81 ± 0.28
0.0010		95.38 ± 0.28	0.0012	122.69 ± 0.28
0.0020	2.325	97.65 ± 0.26	0.0020	125.16 ± 0.25
0.0021		97.72 ± 0.27	0.0020	125.02 ± 0.27
0.0020		97.84 ± 0.25	0.0020	125.10 ± 0.25
0.0030	3.448	100.08 ± 0.28	0.0031	127.58 ± 0.26
0.0030		100.16 ± 0.28	0.0030	127.61 ± 0.28
0.0031		100.05 ± 0.26	0.0031	127.59 ± 0.27

Таблица 4. Константы ступенчатой диссоциации и энтальпии диссоциации соединений 1 и 2 при температуре 298.15 K (кДж/моль), рассчитанные по программе “HEAT”

Процесс	$\Delta_r H_{dis}$ (**1**)	pK_i	$\Delta_r H_{dis}$ (**2**)	pK_i
$H_4L \rightarrow H_3L^- + H^+$	32.3 ± 1.5	4.89 ± 0.35	41.1 ± 1.8	5.25 ± 0.35
$H_3L^- \rightarrow H_2L^{2-} + H^+$	85.5 ± 1.7	6.31 ± 0.35	96.5 ± 1.7	7.11 ± 0.35
$H_2L^{2-} \rightarrow HL^{3-} + H^+$	109.4 ± 1.9	8.42 ± 0.35	129.3 ± 1.6	9.22 ± 0.35
$HL^{3-} \rightarrow L^{4-} + H^+$	170.3 ± 1.6	11.32 ± 0.35	218.5 ± 1.9	12.55 ± 0.35

Таблица 5. Стандартные энтальпии образования соединений **1** и **2** и продуктов его диссоциации в водном растворе (кДж/моль)

Форма соединения	Состояние	$\Delta_f H°$(298.15 K), (**1**)	$\Delta_f H°$(298.15 K), (**2**)
H_4L	кр.	2996.6 ± 1.9	2819.2 ± 1.9
	р-р, H_2O, ст. с., гип. недис.	2729.1 ± 1.9	2436.5 ± 1.9
H_3L^-	р-р, H_2O, ст. с., гип. недис	2761.4 ± 1.9	2477.6 ± 1.9
H_2L^{2-}	р-р, H_2O, ст. с., гип. недис.	2846.9 ± 1.9	2574.7 ± 1.9
HL^{3-}	р-р, H_2O, ст. с., гип. недис.	2956.3 ± 1.9	2703.4 ± 1.9
L^{4-}	р-р, H_2O, ст. с.	3126.6 ± 1.9	2921.9 ± 1.9

заметной степени протонировать или образовывать водородную связь с атомами азота в Pc, однако, вышеуказанные взаимодействия должны быть слабыми.

Термодинамические характеристики растворения фталоцианина позволят нам получить много полезной информации о состоянии Pc в растворах. Значения стандартной энтальпии образования Pc в водном растворе получены в данной работе впервые. Они являются ключевыми величинами в термохимии Pc и открывают возможность проведения строгих термодинамических расчетов в системах с Pc. Приведенные значения термодинамических характеристик существенно пополнят банк термохимических данных для фталоцианинов. Полученные значения представлены в табл. 5.

Работа выполнена в Научно-исследовательском институте термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета в рамках государственного задания, проект № FZZW-2023-0008. Исследование выполнено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГУХТ (при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, грант № 075-15-2021-671).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wöhrle D., Schnurpfeil G., Makarov S.G. et al.* // Макрогетероциклы. 2012. № 5 (3). С. 191. https://doi.org/10.6060/mhc2012.120990w
2. *Зуев К.В., Перевалов В.П., Винокуров Е.Г. и др.* // Там же. 2016. Т. 9. № 3. С. 250. https://doi.org/10.6060/mhc160212z
3. *Лебедева Н.Ш., Юрина Е.С., Губарев Ю.А., Майзлиш В.Е.* // Биоорганическая химия. 2016. Т. 42. № 1. С. 36.
4. *Xie D., Pan W., Jiang Y.D., Li Y.R.* // Materials Letters. 2003. V. 57. P. 2395. https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)01242-9
5. *Lam M.K., Kwok K.L., Tse S.C. et al.* // Optical Materials. 2006. V. 28. P. 709.
6. *Koifman O.I. et al.* // Macroheterocycles. 2020. V. 13 (4). P. 311. https://doi.org/10.6060/mhc200814k
7. *Березин Д.Б., Макаров В.В., Знойко С.А. и др.* // Менделеевские сообщения. 2020. Т. 30. P. 621. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.09.023
8. *Шапошников Г.П., Кулинич В.П., Майзлиш В.Е.* // Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги. Монография / Под ред. О.И. Койфмана. М.: КРАСАНД, 2012. 480 с.
9. *Журавлева Ю.М., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П. и др.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2012. Вып. 2 (40). С. 5.
10. *Kudrik E.V., Smirnova A.I., Maizlish V.E. et al.* // Rus. Chem. Bulletin, International Edition. 2006. V. 55. № 6. P. 1028. https://doi.org/10.1007/s11172-006-0372-2.
11. *Lytkin A.I., Chernikov V.V., Krutova O.N., Skvortsov I.A.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2017. T. 130. P. 457. https://doi.org/10.1007/s10973017- 6134-6
12. *Wadsö I., Goldberg R.N.* // Pure Appl. Chem. 2001. T. 73. P. 1625. https://doi.org/10.1351/pac200173101625
13. *Тахистов А.В., Пономарев Д.А.* Органическая масс-спектрометрия. С.-Петербург: ВВМ, 2002. С. 346.
14. *Закиров Д.Р., Базанов М.И., Волков А.В. и др.* // Журн. физ. химии. 2000. Т.74. № 10. P. 1899.
15. *Cohen N., Benson S.W.* // Chemical Reviews. 1993. V. 93. № 7. P. 2419.
16. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Наука, 1982. С. 262.
17. Термические константы веществ / Спр. под ред. В.П. Глушко Вып. III. М.: ВИНИТИ. 1965–1971.
18. *Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В.* // Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С. 219.
19. *Tyuninaa E.Yu., Krutova O.N., Lytkin A.I.* // Thermochimica Acta. 2020. T. 690 P. 178704. https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178704
20. *Крутова О.Н., Майзлиш В.Е., Лыткин А.И. и др.* // Журн. физ. химии. 2023. В печати.