

*На правах рукописи*

Малинкина Мария Николаевна

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАЛЛОАЗАПОРФИРИНОВ С  
АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТОЙ И МОНОСАХАРИДАМИ**

02.00.04 - физическая химия

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Иваново 2010

Работа выполнена на кафедре технологии пищевых продуктов и биотехнологии ГОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет».

**Научный руководитель:**

доктор химических наук, профессор Макаров Сергей Васильевич

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук, профессор Воробьев-Десятовский Николай  
Владимирович

доктор химических наук, профессор Лефедова Ольга Валентиновна

**Ведущая организация:** ГОУ ВПО «Ивановский государственный университет»

Защита состоится «29» ноября 2010 г. в 10.00 на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.063.06 при ГОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, д. 7.

Тел. (4932) 32-54-33 Факс: (4932) 32-54-33 E-mail: dissovet@isuct.ru

С диссертацией можно ознакомиться в информационном центре ГОУ ВПО «ИГХТУ» по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, д. 10

Автореферат разослан «26» октября 2010 г.

Ученый секретарь

совета по защите докторских и кандидатских  
диссертаций

Егорова Е. В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Азапорфирины (фталоцианины и порфиразины) являются одним из важнейших классов тетрапиррольных соединений. Собственно фталоцианины и их комплексы с металлами обладают рядом уникальных свойств и широко используются в различных областях в качестве красителей, газовых сенсоров, гомогенных и гетерогенных катализаторов многих химических реакций. Этим обуславливается повышенный интерес исследователей к данному классу металлокомплексов. Тетрапиразинопорфиразины, в отличие от фталоцианинов, мало изучены, несмотря на выявленную эффективность их применения в фотодинамической терапии рака, при получении высокопроводящих пленок и создании молекулярных платформ. Наличие четырех пиразиновых колец, содержащих электроотрицательные атомы азота, приводит к существенным отличиям физико-химических и спектральных свойств этих соединений по сравнению с фталоцианинами. Весьма перспективно использование тетрапиразинопорфиразинов и их комплексов с металлами в качестве катализаторов. В литературе практически отсутствуют сравнительные исследования реакционной способности и каталитической активности тетрапиррольных соединений, принадлежащих к различным классам, в том числе в процессах с участием соединений с малой молекулярной массой. Одним из важнейших соединений, относящихся к этой группе, является нитрит. Все более возрастающий интерес к нитриту связан с выявлением его роли в биохимических процессах, протекающих в живой природе. Растет число публикаций, посвященных использованию нитрита в медицине и пищевой промышленности, причем часто нитрит используется в смесях с биологически важными восстановителями – аскорбиновой кислотой и моносахаридами. В связи с вышеизложенным определены цель и задачи настоящей работы.

**Цель работы** – установление влияния типа лиганда и металла в водо- растворимых комплексах кобальта и железа с фталоцианинами и порфиразинами на их стабильность и реакционную способность в редокс процессах. В связи с поставленной целью в задачи работы входило: исследование кинетики реакций тетрасульффталоцианинов кобальта и железа с аскорбиновой кислотой и моносахаридами и взаимодействия восстановленных форм металлокомплексов с нитритом; исследование кинетики реакции восстановления октасульффенилтетрапиразинопорфиразина кобальта аскорбиновой кислотой; исследование кинетики реакций октасульффенилтетрапиразинопорфиразина кобальта с диоксидом тиомочевин и взаимодействия восстановленной формы металлокомплекса с нитритом.

**Научная новизна.** Впервые исследована кинетика восстановления тетрасульффталоцианинов кобальта и железа аскорбиновой кислотой и моносахаридами в водно-щелочных средах, а также октасульффенилтетрапиразинопорфиразина кобальта аскорбиновой кислотой и диоксидом тиомочевин в слабокислых и нейтральных средах. Установлено, что восстановительная активность моносахаридов убывает в следующей последовательности: ксилроза > фруктоза > рибоза > глюкоза. Определены кинетические параметры реакций восстановленных форм металлокомплексов с нитритом. Показано, что основным фактором, определяющим восстановительную активность моносахаридов, является содержание фуранозной и открытой формы углеводов. Показано, что при восстановлении тетрасульффталоцианина кобальта образуется комплекс  $Co^I$ , тогда как наиболее вероятным продуктом восстановления соответствующего комплекса  $Fe^{II}$  является

анион-радикал; в связи с этим устойчивость восстановленной формы комплекса кобальта в окислительных условиях значительно выше.

**Практическая ценность.** На примере реакций восстановления нитрита аскорбиновой кислотой и диоксидом тиомочевины показано, что октасульфопенилтетрапиразинопорфиразин кобальта является перспективным катализатором редокс процессов в слабокислых и нейтральных средах. Использование тетрасульфопталоцианина железа и особенно кобальта более перспективно в щелочных средах. Разработана методика исследования реакционной способности восстановленных форм металлофталоцианинов с использованием глюкозы для их получения.

Работа выполнена в соответствии с “Основными направлениями научных исследований Ивановского государственного химико-технологического университета по теме “Термодинамика, строение растворов и кинетика жидкофазных реакций”, а также в соответствии с научной программой гранта РФФИ - Румынская Академия № 07-03-91687 “Биологически важные комплексы металлов с нитритом: изомерия связи металл-лиганд и редокс свойства”, 2007-2008 гг.,

**Вклад автора.** Экспериментальные исследования, разработка и подбор оптимальных условий проведения эксперимента проведены лично автором. Планирование эксперимента, обработка и обсуждение результатов выполнены под руководством д.х.н., профессора Макарова С.В.

**Апробация работы.** Основные материалы диссертации доложены, обсуждены и получили положительную оценку на следующих конференциях:

International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines – ICPP-5 (Moscow, 2008); Международной Чугаевской конференции по координационной химии (С.-Петербург, 2009); Научной студенческой конференции «Фундаментальные науки - специалисту нового века» (Иваново, 2009); VIII Школе-конференции молодых ученых стран СНГ по химии порфиринов и родственных соединений (Гагра, Абхазия 2009).

**Публикации.** Основное содержание диссертации опубликовано в 2 статьях в журналах перечня ВАК и тезисах 5 докладов, опубликованных в трудах научных конференций.

**Объем и структура диссертации.** Диссертационная работа изложена на 114 страницах, содержит 3 таблицы, 59 рисунков и состоит из введения, двух глав, выводов, библиографического списка, включающего 148 ссылок на цитируемые литературные источники.

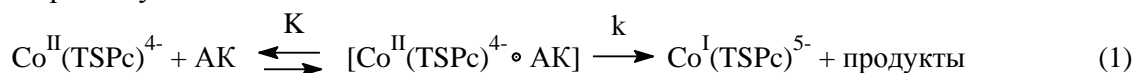
## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Глава 1** представляет собой обзор литературы. В нем рассмотрены роль нитрита в биохимических процессах и его взаимодействие с тетрапиррольными комплексами, особенности строения, свойства, каталитическая активность металлофталоцианинов и металлопорфиразинов в редокс процессах, свойства важнейших природных восстановителей – аскорбиновой кислоты и моносахаридов.

В **главе 2** проводится анализ и обсуждение полученных в работе экспериментальных данных. В **параграфе 2.1** приведены характеристики используемых реактивов и приборов, описаны методики экспериментов и математической обработки данных. В **параграфе 2.2.1** рассматриваются результаты исследований реакций восстановления тетрасульфопталоцианинов кобальта  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{TSPc})^{4-}$  и железа  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TSPc})^{3-}$  аскорбиновой

кислотой и взаимодействия восстановленных форм металлокомплексов с нитритом. Необходимо отметить, что, в используемых в настоящей работе экспериментальных условиях (щелочные водные растворы) оба комплекса находятся преимущественно в димерной форме, однако, в большинстве литературных источников при написании уравнений применяется формула или условное обозначение мономера. Мы будем также придерживаться этой формы записи. Катионы в условных обозначениях тетрасульфоталоцианинов опущены.

Установлено, что добавление аскорбиновой кислоты (АК) к раствору  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{TSPc})^{4-}$  при  $\text{pH} > 7$  приводит к появлению в спектре полосы с  $\lambda_{\text{max}} = 450$  нм, характерной для  $\text{Co}^{\text{I}}(\text{TSPc})^{5-}$ . При введении в раствор  $\text{Co}^{\text{I}}\text{TSPc}$  кислорода образуется исходный комплекс  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{TSPc})^{4-}$ , причем оптическая плотность почти достигает исходного (до восстановления) значения (различие не превышает 2-3%). Кинетику восстановления  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{TSPc})^{4-}$  исследовали при избытке аскорбиновой кислоты в анаэробных условиях при  $\text{pH}$  9.0 и 10.5. Зависимость логарифма концентрации металлофталоцианина от времени линейна, что свидетельствует о первом порядке по комплексу:  $r = k_{\text{набл.}}[\text{Co}^{\text{II}}(\text{TSPc})^{4-}]$ . Поскольку, как показано ниже, реакция образования комплекса  $\text{Co}^{\text{I}}$  идет не до конца, т.е. возможен эффект самоторможения реакции, для определения кинетических параметров использовались начальные скорости. Установлено, что зависимость в координатах  $1/k_{\text{набл.}} - 1/[\text{АК}]$  во всем изученном интервале концентраций АК линейна, то есть реализуется кинетика Михаэлиса-Ментен, что характерно для реакций внутримолекулярного переноса электрона, которому предшествует реакция образования промежуточного комплекса:



Наблюдаемая константа скорости реакции может быть описана следующим выражением:  $k_{\text{набл.}} = \frac{kK[\text{АК}]}{1 + K[\text{АК}]}$ . Из зависимости  $1/k_{\text{набл.}} - 1/[\text{АК}]$  найдены значения  $k$  ( $0.05 \pm 0.005 \text{ c}^{-1}$ ) и  $K$  ( $29 \pm 4 \text{ л/моль}$ ) ( $\text{pH}$  9.0) и  $k$  ( $0.2 \pm 0.017 \text{ c}^{-1}$ ) и  $K$  ( $85 \pm 11 \text{ л/моль}$ ) ( $\text{pH}$  10.5) при  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Следует отметить, что скорость восстановления комплекса аскорбиновой кислотой сильно зависит от  $\text{pH}$  среды (рис. 1). Так, при  $\text{pH}$  7-10 скорость реакции невелика, однако при  $\text{pH} > 10$  наблюдается резкий рост скорости и степени восстановления комплекса. Подобная картина определяется, прежде всего, различной реакционной способностью трех форм АК, существующих в растворе –  $\text{H}_2\text{A}$ ,  $\text{HA}^-$  and  $\text{A}^{2-}$ . Действительно, значение  $\text{p}K_2$  аскорбиновой кислоты, найденное из зависимости на рис. 1, составляет 11.44, что согласуется с литературными данными. Из зависимости Эйринга были найдены активационные параметры данного процесса ( $\text{pH}$  10.0):  $\Delta H^\ddagger = 36 \pm 1 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta S^\ddagger = -169 \pm 14 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$ .

При сопоставлении данных, полученных при восстановлении аскорбиновой кислотой, с данными для реакции с участием значительно более сильного восстановителя – диоксида тиомочевины (ДОТМ), установлено, что максимальная степень восстановления тетрасульфоталоцианина кобальта даже при значительном избытке аскорбиновой кислоты и  $\text{pH} > 12$  составляет не более 50%. Одной из причин этого может быть разложение аскорбиновой кислоты в ходе реакции. Однако специальными опытами показано, что в анаэробных условиях в щелочной среде аскорбиновая кислота практически не разлагается в течение времени, соответствующего восстановлению комплекса. Более вероятной причиной

торможения реакции является замедляющий эффект продуктов окисления аскорбиновой кислоты.

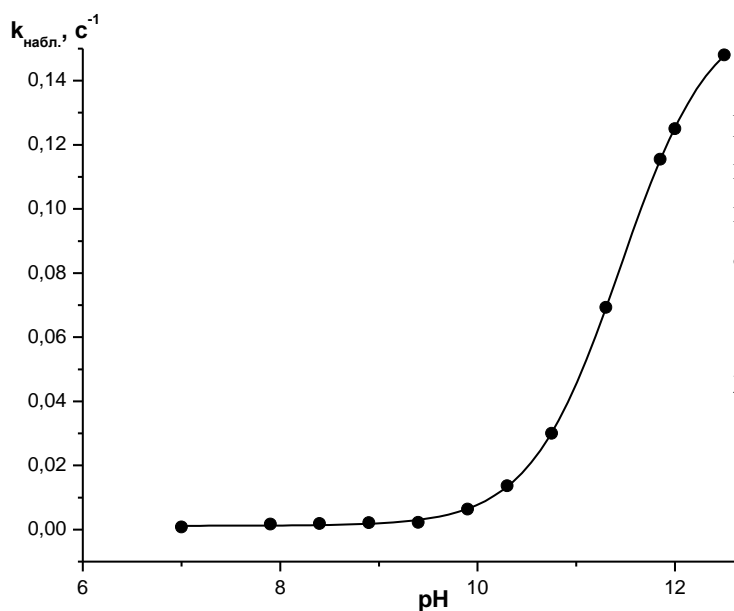


Рис. 1. Зависимость наблюдаемой константы скорости восстановления  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{TSPc})^{4-}$  аскорбиновой кислотой от pH,  $[\text{AK}] = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{TSPc})^{4-}] = 3 \cdot 10^{-5}$  моль/л, 298 К

Установлено, что добавление аскорбиновой кислоты к раствору  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TSPc})^{3-}$  при  $\text{pH} = 7 \div 12$  приводит к существенным спектральным изменениям: полоса на 630 нм постепенно исчезает, одновременно появляется полоса с  $\lambda_{\text{max}} = 671$  нм, характерная для  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TSPc})^{4-}$ . Наличие изобестической точки при 647 нм свидетельствует о присутствии в растворе двух форм –  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TSPc})^{3-}$  и  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TSPc})^{4-}$ . Кинетические характеристики процесса восстановления  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TSPc})^{3-}$  аналогичны таковым в случае комплекса кобальта: процесс описывается уравнением Михаэлиса-Ментен. Из зависимости  $1/k_{\text{набл.}} - 1/[\text{AK}]$  найдены значения  $k$  ( $0.043 \pm 0.004 \text{ с}^{-1}$ ) и  $K$  ( $47 \pm 6$  л/моль) при  $\text{pH} 10.0$  и  $25^\circ \text{C}$ . Определены активационные параметры реакции:  $\Delta H^\ddagger = 76 \pm 3$  кДж/моль,  $\Delta S^\ddagger = -28 \pm 2$  Дж/(моль·К).

Необходимо отметить, что при исследовании реакции в сильнощелочных средах ( $\text{pH} > 12$ )  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TSPc})^{4-}$  не является конечным продуктом – после его относительно быстрого образования протекает следующая более медленная стадия. В спектре поглощения появляется полоса на 482 нм с одновременным падением оптической плотности на  $\lambda_{\text{max}} = 671$  нм. Согласно литературным данным, полученный спектр соответствует  $\text{Fe}^{\text{I}}(\text{TSPc})^{5-}$ . Однако степень восстановления в данном случае не более 65% по сравнению с использованием в качестве восстановителей ДОТМ или дитионита натрия. Кроме того, введение окислителей (кислорода, пероксида водорода) к восстановленной форме сопровождается разрушением металлокомплекса. Кинетические характеристики процесса восстановления  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TSPc})^{4-}$  аналогичны таковым в случае  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TSPc})^{3-}$  - выполняется уравнение Михаэлиса-Ментен, определены значения  $k$  ( $0.37 \pm 0.06 \text{ с}^{-1}$ ) и  $K$  ( $33 \pm 7$  л/моль) при  $25^\circ \text{C}$  ( $0.07$  моль/л NaOH) и активационные параметры:  $\Delta H^\ddagger = 81 \pm 3$  кДж/моль,  $\Delta S^\ddagger = -12 \pm 1$  Дж/(моль·К).

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы. Во-первых, скорость восстановления тетрасульфопталоцианина кобальта аскорбиновой кислотой выше скорости восстановления тетрасульфопталоцианина железа (II). Кроме того, при окислении восстановленных форм тетрасульфопталоцианина железа металлокомплекс практически полностью разрушается. В случае  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{TSPc})^{4-}$  процесс характеризуется существенно более отрицательным значением энтропии активации по сравнению с  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TSPc})^{3-}$  и  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TSPc})^{4-}$  (восстановление  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TSPc})^{4-}$  протекает только в сильнощелочных

средах, поэтому опыты проводились при больших рН, чем для комплекса кобальта). Вместе с тем в случае комплексов  $\text{Co}^{\text{II}}$  и  $\text{Fe}^{\text{II}}$  степень восстановления достигает не более 50-65% (в сильнощелочных средах). Одной из возможных причин этого является торможение процесса продуктом окисления аскорбиновой кислоты. Таким образом, аскорбиновая кислота является малоэффективным восстановителем тетрасульфофталоцианинов металлов. Установлено, что в сильнощелочных средах ( $\text{pH} > 11$ ) реакция восстановленных форм фталоцианиновых комплексов металлов с нитритом не протекает.

В параграфе 2.2.2 обсуждаются результаты исследований реакций восстановления тетрасульфофталоцианинов кобальта и железа моносахаридами и взаимодействия восстановленных форм металлокомплексов с нитритом. Установлено, что добавление глюкозы, фруктозы, ксилозы, рибозы к растворам тетрасульфофталоцианинов кобальта и железа приводит к спектральным изменениям, аналогичным тем, что наблюдались при использовании аскорбиновой кислоты и серосодержащих восстановителей. Следует отметить, что в сильнощелочной среде (0.1 М NaOH) глюкоза является более эффективным восстановителем тетрасульфофталоцианинов кобальта и железа, чем аскорбиновая кислота. В обоих случаях степень восстановления комплексов достигает 100%. Введение в раствор  $\text{Co}^{\text{I}}(\text{TSPc})^{5-}$  кислорода приводит к образованию исходного комплекса  $\text{Co}^{\text{II}}$ , в то же время тетрасульфофталоцианин железа почти полностью разрушается (то же наблюдалось и при окислении восстановленной формы тетрасульфофталоцианина железа, полученной с использованием аскорбиновой кислоты, см. выше). Различия в стабильности восстановленных форм тетрасульфофталоцианинов кобальта и железа в окислительных условиях обусловлено, по-видимому, неодинаковой структурой этих комплексов. С использованием метода ЭПР недавно показано, что при восстановлении  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TSPc})^{4-}$  преимущественно образуется не  $\text{Fe}^{\text{I}}(\text{TSPc})^{5-}$ , а  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TSPc})^{\cdot}$ , т.е. продукт восстановления может рассматриваться как комплекс  $\text{Fe}^{\text{I}}$  лишь формально. Очевидно, стабильность восстановленной формы лиганда в окислительных условиях намного меньше, чем исходной невосстановленной формы. В случае комплекса кобальта восстановление идет преимущественно по металлу.

На рис. 2 представлены зависимости наблюдаемой константы скорости восстановления  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{TSPc})^{4-}$  различными углеводами от рН. Установлено, что восстановление всеми углеводами протекает только в сильнощелочных средах. Так, при  $\text{pH} < 11$  реакция не протекает, в диапазоне рН 11-12 скорость реакции невелика. При  $\text{pH} > 12.8$  наблюдается резкий рост скорости восстановления комплекса. Установлено, что восстанавливающая способность углеводов по отношению к тетрасульфофталоцианину кобальта возрастает в ряду глюкоза < рибоза < фруктоза < ксилоза. Основной причиной различий в реакционной способности моносахаридов является, на наш взгляд, неодинаковое соотношение пиранозной, фуранозной и открытой форм в их водных растворах. Известно, что пиранозная форма является значительно более стабильной формой моносахаридов, чем фуранозная (разница в свободных энергиях составляет ~ 8 кДж/моль). Следовательно, можно полагать, что при увеличении доли фуранозной и открытой форм в растворах реакционная способность моносахаридов в редокс реакциях будет возрастать. Это предположение подкрепляется данными о соотношении разных форм моносахаридов в растворах. Хотя абсолютные значения концентраций пиранозной, фуранозной и открытой форм моносахаридов, приведенные в разных источниках, отличаются, следует отметить, что концентрация фуранозной формы в растворах пентоз больше, чем в растворе глюкозы. Так,

содержание фуранозной и открытой форм в глюкозе - наименьшее из всех моносахаридов, глюкоза является в то же время и наименее активной в редокс процессах. Содержание фуранозной формы в растворах фруктозы очень велико (около 30% при 30<sup>0</sup>С) и превышает таковое в случае рибозы и ксилозы. Содержание открытой формы в растворах фруктозы также велико (0.7% при 30<sup>0</sup>С), однако, поскольку она является кетоформой, активность ее ниже, чем у открытых форм альдоз. Таким образом, реакционная способность моносахаридов в редокс процессах сложным образом зависит от их строения и, как следствие, содержания в растворе пиранозной, фуранозной и открытой форм, а также химической природы открытой формы.

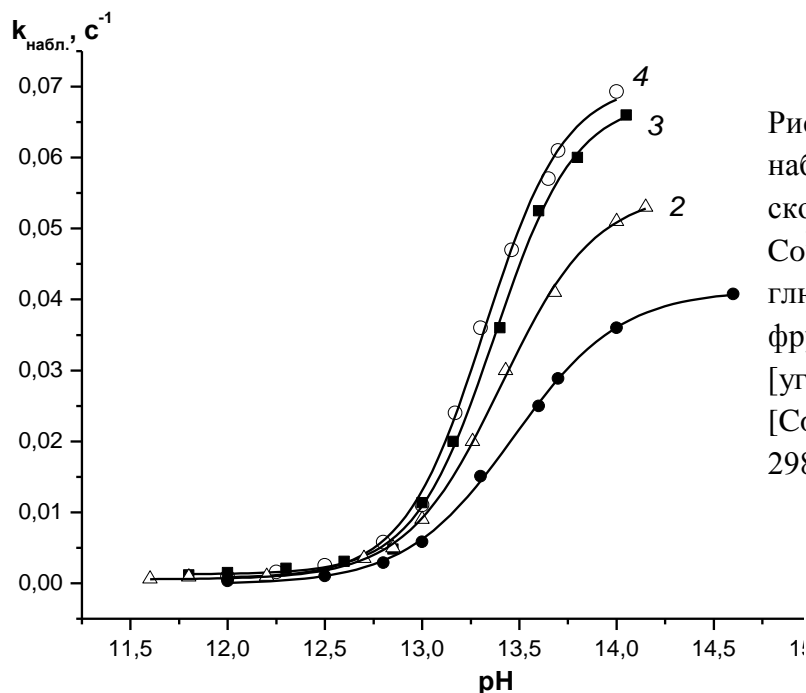


Рис. 2. Зависимости наблюдаемой константы скорости восстановления  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{TSPc})^{4-}$  углеводами от pH; глюкоза (1), рибоза (2), фруктоза (3), ксилоза (4), [углевод] = 0.1 моль/л,  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{TSPc})^{4-}] = 3.0 \cdot 10^{-5}$  моль/л, 298 К

Установлено, что процесс восстановления  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{TSPc})^{4-}$  моносахаридами описывается уравнением Михаэлиса-Ментен. В табл.1 приведены кинетические и активационные параметры реакции. Установлено, что наименее активный моносахарид – глюкоза образует наиболее прочный промежуточный комплекс с тетрасульфофталоцианином кобальта. Промежуточным продуктом окисления моносахаридов является, по-видимому, радикал, который затем переходит в глюконовую и аналогичные (в случае других моноз) кислоты. Глюконовая кислота является продуктом окисления глюкозы, в частности, соединениями  $\text{Cu}^{2+}$ .

Таблица.1.

Кинетические и активационные параметры реакции восстановления тетрасульфофталоцианина кобальта углеводами в 0.1 М NaOH

Углевод	$k, \text{c}^{-1}$	$K, \text{л/моль}$	$\Delta H^\ddagger, \text{кДж/моль}$	$\Delta S^\ddagger, \text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}$
Глюкоза	$0.0072 \pm 0.0004$	$26.26 \pm 0.84$	$84 \pm 2$	$-12 \pm 1$
Рибоза	$0.0113 \pm 0.0006$	$18.83 \pm 0.99$	$74 \pm 3$	$-43 \pm 2$
Фруктоза	$0.054 \pm 0.0025$	$8.12 \pm 0.45$	$51 \pm 3$	$-127 \pm 15$
Ксилоза	$0.057 \pm 0.0028$	$7.72 \pm 0.44$	$54 \pm 4$	$-119 \pm 20$



Установлено, что как и в случае  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{TSPc})^{4-}$ , восстановление  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TSPc})^{3-}$  всеми углеводами протекает только в сильнощелочных средах, наиболее активной является ксилоза. Показано, что кинетика восстановления  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TSPc})^{4-}$  описывается уравнением Михаэлиса-Ментен, определены значения  $k$  ( $0.0069 \pm 0.0003 \text{ с}^{-1}$ ) и  $K$  ( $26 \pm 3 \text{ л/моль}$ ) при  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , а также  $\Delta H^\ddagger = 83 \pm 3 \text{ кДж/моль}$  и  $\Delta S^\ddagger = -16 \pm 1 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$  ( $0.07 \text{ моль/л NaOH}$ ).

На рис. 3 показана зависимость наблюдаемой константы скорости окисления  $\text{Co}^{\text{I}}(\text{TSPc})^{5-}$  нитритом от pH. Видно, что с ростом pH скорость окисления резко снижается, в сильнощелочной среде реакция практически не протекает. Наоборот, глюкоза восстанавливает тетрасульфофталоцианин кобальта только в сильнощелочных средах ( $\text{pH} > 12$ ) (см. выше). Следовательно, осуществить каталитический цикл  $\text{Co}(\text{II})$ - $\text{Co}(\text{I})$  в системе глюкоза –  $\text{CoTSPc}$  – нитрит “в одном сосуде” не представляется возможным. “Разнонаправленность” влияния pH на две стадии каталитического процесса, сводящая каталитический эффект тетрасульфофталоцианина кобальта в реакции глюкозы и нитрита в щелочных средах практически к нулю, дает возможность определить константы скорости процесса окисления  $\text{Co}^{\text{I}}(\text{TSPc})^{5-}$  нитритом в слабощелочных растворах. Ранее исследованы процессы восстановления нитрита серосодержащими восстановителями – дитионитом, гидроксиметансульфинатом натрия (ГМС) и диоксидом тиомочевины в присутствии тетрасульфофталоцианина кобальта. Изучены отдельные стадии каталитического процесса – восстановление металлокомплекса и взаимодействие его восстановленной формы с нитритом.

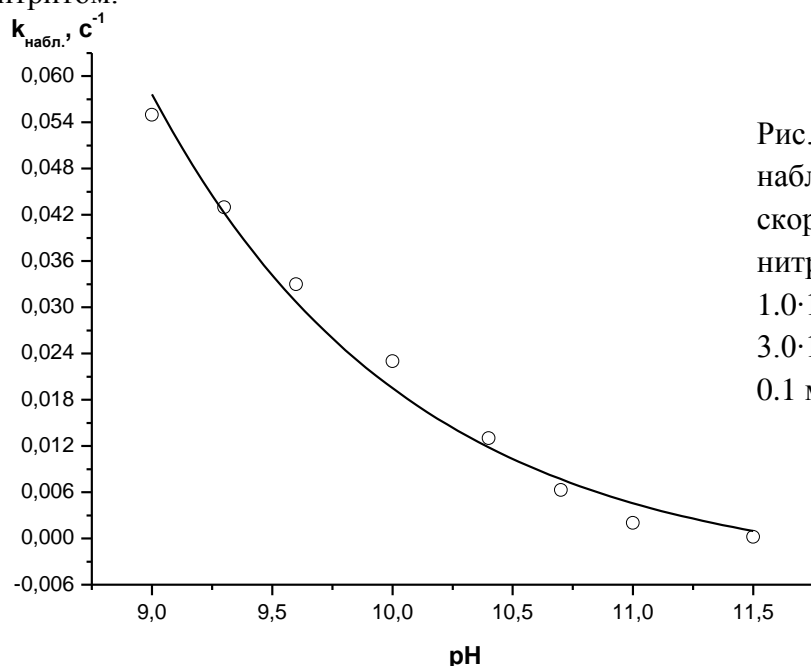


Рис. 3. Зависимость наблюдаемой константы скорости окисления  $\text{Co}^{\text{I}}(\text{TSPc})^{5-}$  нитритом от pH,  $[\text{глюкоза}] = 1.0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ ,  $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{TSPc})^{5-}] = 3.0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$ ,  $[\text{NaNO}_2] = 0.1 \text{ моль/л}$ ,  $298 \text{ К}$

Проблема заключается в том, что, поскольку серосодержащие восстановители взаимодействуют с  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{TSPc})^{4-}$  в широком интервале pH, полностью исключить их влияние на реакцию  $\text{Co}^{\text{I}}(\text{TSPc})^{5-}$  с нитритом *a priori* нельзя. Задачу устранения влияния восстановителя на кинетику реакций полученных с его помощью восстановленных форм комплексов решить весьма непросто. При исследовании реакций восстановленных форм кобаламинов для их получения используется амальгама цинка, т.е. реакция восстановления проводится в гетерогенных условиях при перемешивании, а стадия окисления является гомогенной, при этом перемешивание не используется. Полученные в настоящей работе результаты дают возможность рекомендовать другую методику, позволяющую изучить

реакционную способность восстановленных форм металлофталоцианинов “в чистом виде”: после полного восстановления комплекса глюкозой в 0.1 М NaOH проводили подкисление раствора до pH 8-10, а затем вводили нитрит. Установлено, что реакция  $\text{Co}^{\text{I}}(\text{TSPc})^{5-}$  с нитритом описывается уравнением Михаэлиса-Ментен. Чтобы сравнить эффект различных восстановителей на кинетику окисления  $\text{Co}^{\text{I}}\text{TSPc}$  нитритом, в настоящей работе кинетика этой реакции изучена в одинаковых условиях. Важно отметить, что скорости реакции нитрита с  $\text{Co}^{\text{I}}\text{TSPc}$  в случаях, когда для его получения использовались глюкоза, гидроксиметансульфинат и дитионит натрия, практически одинаковы (Табл. 2). Следовательно, можно полагать, что во всех случаях окислению подвергается один и тот же комплекс. При использовании ДОТМ скорость окисления существенно ниже, что свидетельствует, очевидно, о влиянии продуктов разложения ДОТМ на реакцию окисления.

Таблица 2.

Наблюдаемые константы скорости реакции взаимодействия нитрита с  $\text{Co}^{\text{I}}(\text{TSPc})^{5-}$ , полученного с использованием различных восстановителей; pH 10.0,  $[\text{восстановитель}] = 1.0 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $[\text{NaNO}_2] = 0.1$  моль/л,  $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{TSPc})^{5-}] = 3.0 \cdot 10^{-5}$  моль/л, 298 К

Восстановитель	ГМС	дитионит	ДОТМ	глюкоза
$k_{\text{набл.}}, \text{c}^{-1}$	$0.033 \pm 0.003$	$0.023 \pm 0.002$	$0.0012 \pm 0.0001$	$0.025 \pm 0.002$

В случае комплекса  $\text{Fe}^{\text{I}}(\text{TSPc})^{5-}$  реакция с нитритом протекает в сильнощелочной среде со значительными скоростями даже при малых концентрациях окислителя, поэтому ее кинетику не удастся изучить даже при использовании специального спектрофотометра для быстрых реакций.

Таким образом, все изучаемые в данной работе углеводы являются эффективными восстановителями тетрасульфофталоцианинов кобальта и железа в сильнощелочных средах. Восстановленная форма тетрасульфофталоцианина железа реагирует с нитритом в широком диапазоне pH, включая область  $\text{pH} > 12$ . Для реакции восстановленного тетрасульфофталоцианина кобальта с нитритом необходимо сместить значение pH раствора до 9-10.

В параграфе 2.2.3 рассматриваются результаты исследований реакции восстановления октасульфифенилтетрапиразинопорфирина кобальта  $\text{Co}^{\text{II}}\text{PyzPz}(\text{PhSO}_3)_8(\text{OH})_2$  (ОК) аскорбиновой кислотой. Добавление избытка аскорбиновой кислоты к раствору ОК приводит к существенным изменениям электронных спектров: Q-полоса (640 нм) практически полностью исчезает и появляется новая полоса поглощения с максимумом при 510 нм. Введение кислорода в раствор восстановленного комплекса приводит к образованию исходного соединения. В отличие от тетрасульфофталоцианина октасульфифенилтетрапиразинопорфиразаин кобальта восстанавливается аскорбиновой кислотой в широком диапазоне pH, включая кислые среды ( $\text{pH} \geq 3.8$ ). Кинетика реакции описывается уравнением Михаэлиса-Ментен. На рис. 4 показано, что, с ростом pH наблюдаемая константа скорости существенно возрастает. Вместе с тем в диапазоне pH 5-6 на кривой имеет место плато, то есть в данных условиях только одна форма аскорбиновой кислоты (анион  $\text{HA}^-$ ) участвует в реакции восстановления.

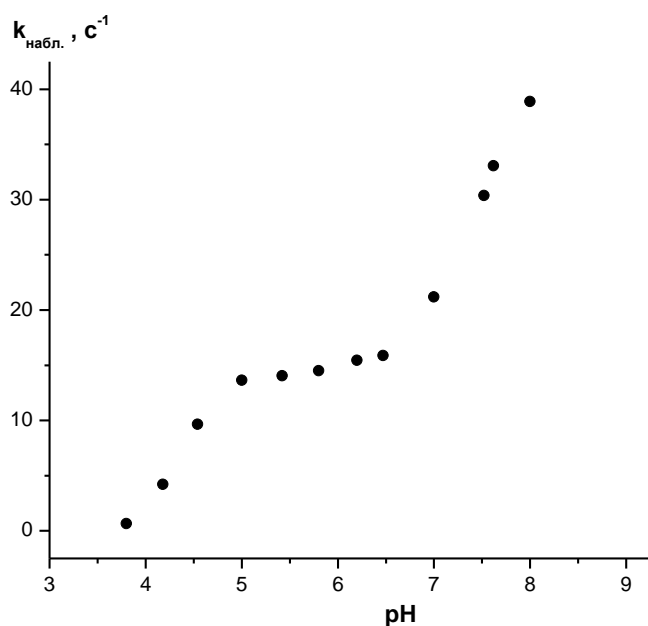


Рис. 4. Зависимость наблюдаемой константы скорости восстановления ОК аскорбиновой кислотой от pH,  $[\text{OK}] = 2.0 \cdot 10^{-5}$  моль/л, 298 К

Схему восстановления ОК при pH 5-6 можно представить следующим образом:



где L –  $\{\text{PyzPz}(\text{PhSO}_3)_8\}$  (продукт реакции, содержащий восстановленный макроциклический лиганд, записан по аналогии с продуктами реакции ОК с другими восстановителями (лит. данные), не исключено, однако, что частично восстанавливается и металл). Определены значения  $k$  ( $41 \pm 2 \text{ c}^{-1}$ ) и  $K$  ( $1140 \pm 112 \text{ л/моль}$ ) при  $25^\circ \text{C}$ , а также  $\Delta H^\ddagger = 25 \pm 1 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta S^\ddagger = -102 \pm 3 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$ .

В параграфе 2.2.4. обсуждаются результаты исследований реакций восстановления октасульфобензилтетрапиразинопорфирина кобальта диоксидом тиомочевина и взаимодействия восстановленной формы металлокомплекса с нитритом. Спектральные изменения при восстановлении ОК аналогичны таковым в случае аскорбиновой кислоты. Вид кинетической кривой (рис. 5, кр. 1) свидетельствует о протекании нескольких реакций. С целью доказательства последнего кривая была условно разделена на 4 части, для каждой из которых построены изменения спектров (рис.6). Разделение кривой на участки позволило получить в спектрах четкие изобестические точки.

На рис. 5 (кривая 1), кинетическая кривая имеет продолжительный участок, практически параллельный оси абсцисс. В спектрах, относящихся к этому участку, наблюдаются очень незначительные изменения (четкие изобестические точки сохраняются). Известно, что многие реакции восстановления диоксидом тиомочевина в аэробных условиях протекают с начальным индукционным периодом, наличие которого обусловлено взаимодействием кислорода с продуктом распада ДОТМ – сульфоксилатом. Поскольку комплексы металлов с родственными порфиринам фталоцианинами склонны к образованию аддуктов с кислородом в щелочных средах, в настоящей работе была осуществлена проверка возможности образования аддуктов ОК с кислородом.

Установлено, что длительное пропускание аргона через раствор приводит к снижению интенсивности полосы при 630 нм с одновременным ростом поглощения при длинах волн 430-580 нм, наблюдаются изобестические точки при длинах волн 433 и 580 нм. При

барботировании воздуха через раствор электронный спектр поглощения возвращается к исходному виду. Показано также, что при восстановлении ОК диоксидом тиомочевины, через раствор которого был пропущен аргон в течение 6 часов, наблюдается сокращение участка, параллельного оси абсцисс, при этом присутствие кислорода практически не влияет на скорость восстановления металлокомплекса.

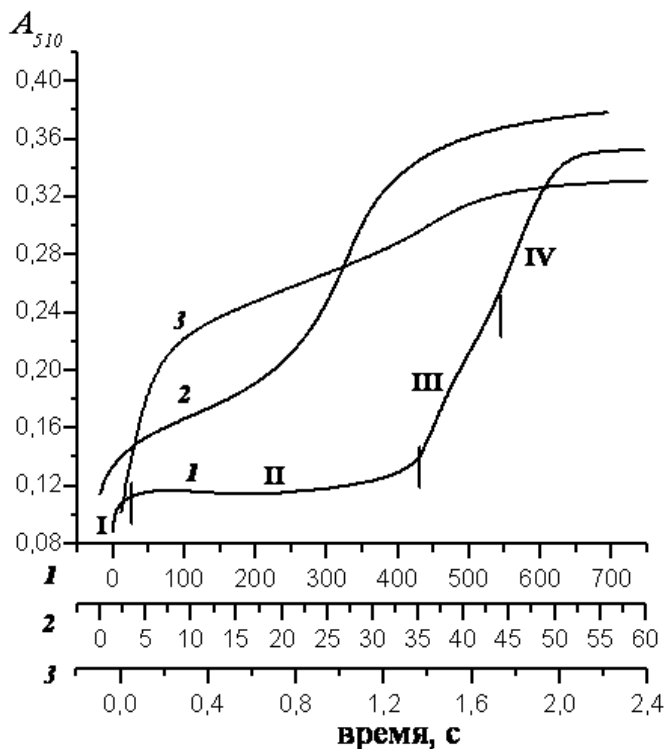


Рис. 5. Кинетические кривые восстановления ОК ( $2.0 \times 10^{-5}$  моль/л) диоксидом тиомочевины ( $2.0 \times 10^{-3}$  моль/л) при  $25^{\circ}\text{C}$  и рН: 8.3 (1), 9.7 (2); сульфоксилатом ( $5 \times 10^{-4}$  моль/л) при рН 9.7 (3). Аргон продували в течение 15 мин

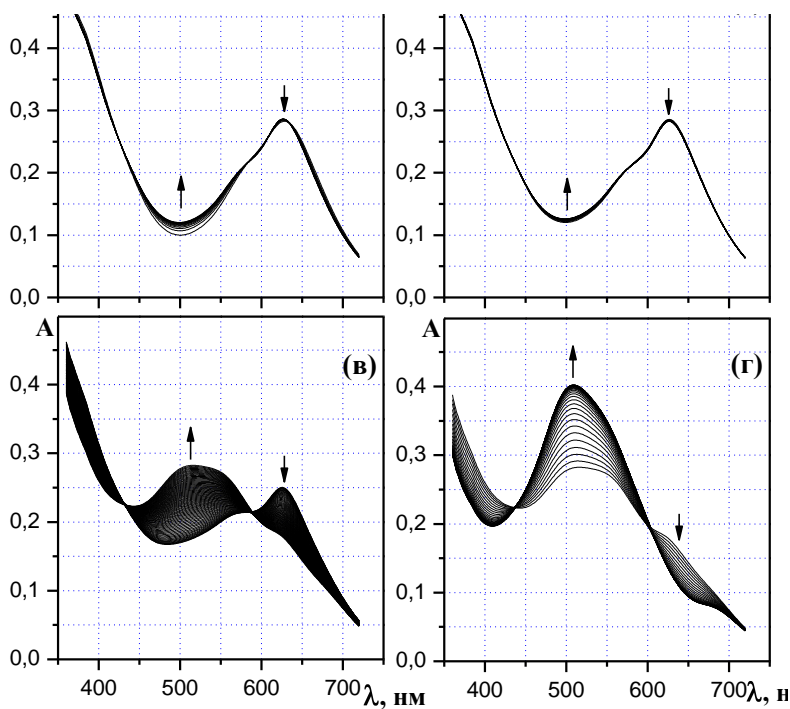


Рис. 6. Спектральные изменения, сопровождающие процесс восстановления ОК диоксидом тиомочевины в анаэробных условиях в течение времени: 0-14.4 с (а), 14.4-433 с (б), 433-551 с (в), 551-800 с (г). Экспериментальные условия: рН 8.3 (0.1 М ТРИС буфер),  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{OK}] - 2 \times 10^{-5}$  моль/л,  $[\text{ДОТМ}] - 2 \times 10^{-3}$  моль/л

На основании изложенных результатов можно заключить, что октасульфифенилтетрапиразинопорфиразин кобальта в щелочных растворах образует аддукт с кислородом, который разрушается только при длительном пропускании аргона. В случае аскорбиновой кислоты влияние “связанного” кислорода на кинетику реакции восстановления не проявляется, т.к. аскорбиновая кислота, в отличие от продукта распада ДОТМ – сульфоксилата, с кислородом не реагирует. Таким образом, использование диоксида тиомочевинны позволило выявить детали, не проявляющиеся при использовании более слабых восстановителей. По-видимому, при взаимодействии диоксида тиомочевинны с кислородным аддуктом происходит его распад (это отражает первый участок кинетической кривой (рис. 5, кр. 1), на котором происходит быстрое, но незначительное изменение оптической плотности) с выделением кислорода, который далее взаимодействует с восстановителем (второй участок кривой – плато). Только после исчезновения кислорода начинается восстановление комплекса кобальта.

Необходимо отметить, что в более щелочной среде (рН 9.7) скорость реакции увеличивается, плато сокращается, третий и четвертый участки кривой восстановления порфиразина кобальта диоксидом тиомочевинны и сульфоксилатом в анаэробных условиях неразделимы (рис. 5, кр. 2). Установлено, что скорость восстановления октасульфифенилтетрапиразинопорфиразина кобальта для участка кривой, на котором наблюдается основное изменение оптической плотности, не зависит от концентрации металлокомплекса при рН 8.3. Рассчитанная на основании экспериментальных данных константа скорости восстановления порфиразина кобальта при рН 8.3 для участка кривой с наибольшим изменением оптической плотности (участок 3) сопоставима с константой скорости разложения ДОТМ в растворе. Так, при рН 8.3 и  $T = 298 \text{ K}$  константа скорости разложения ДОТМ в растворе составляет  $5.6 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ , а константа скорости восстановления порфиразина, определенная делением наблюдаемой константы скорости нулевого порядка на концентрацию ДОТМ, в тех же условиях равна  $3.2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$  (меньшее значение константы скорости восстановления комплекса объясняется тем, что в слабощелочных растворах ДОТМ реализуется не только маршрут с образованием сульфоксилата, но и другой – с образованием аммиака). Следовательно, можно полагать, что лимитирующей стадией процесса является разложение ДОТМ по реакции (3).



В щелочных средах (рН 9.7) порядок реакции по ОК для третьего участка кинетической кривой восстановления равен единице.

Кинетика реакции ОК с ДОТМ подчиняется уравнению Михаэлиса-Ментен, определены кинетические ( $k = 1.28 \pm 0.08 \text{ с}^{-1}$ ,  $K=119 \pm 14 \text{ л/моль}$ , при 298 К) и активационные параметры:  $\Delta H^\ddagger = 40 \pm 2 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta S^\ddagger = -116 \pm 9 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$ . Таким образом, можно полагать, что скоростьопределяющей стадией процесса является реакция образования промежуточного комплекса порфиразина кобальта и диоксида тиомочевинны.

Второй этап исследования заключался в изучении реакции восстановленного ОК с нитритом натрия. Кинетические исследования проводили в анаэробных условиях при рН 8.3 и 298 К при избытке окислителя; для кинетических измерений использовали изменение значений оптической плотности на 510 нм. При окислении разложения комплекса практически не происходит, что, по-видимому, свидетельствует о восстановлении не только

лиганда, но и металла в комплексе. Кинетические кривые, отражающие взаимодействие восстановленного ОК с нитритом, не имеют индукционных периодов. Это обусловлено тем, что окисление восстановленного ОК протекает с более высокими скоростями по сравнению с восстановлением ОК. По уравнению Михаэлиса-Ментен определены значения  $k$  и  $K$  при 298 К ( $3.63 \times 10^{-2} \pm 9 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  и  $2027 \pm 117 \text{ л/моль}$  соответственно). Реакция комплекса **II** с нитритом характеризуется относительно низким значением энергии активации ( $\Delta H^\ddagger = 17.1 \pm 0.8 \text{ кДж/моль}$ ), при этом энтропия активации велика по абсолютному значению и отрицательна ( $\Delta S^\ddagger = -219 \pm 27 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$ ). Это позволяет предположить, что скоростьюопределяющей стадией является присоединение нитрита к комплексу кобальта, за которым следует быстрый внутримолекулярный перенос электрона.

С помощью электрода, селективного по отношению к оксиду азота (II), определено, что в ходе реакции восстановленного комплекса кобальта с нитритом происходит накопление NO. Однако в  $^{15}\text{N}$  ЯМР спектре NO не был обнаружен. В  $^{15}\text{N}$  ЯМР спектре наблюдается сигнал -284 ppm, который относится к координированному  $^{15}\text{NH}_3$ . Сигналы, связанные с присутствием оксида азота (I) (около 230 ppm) – другого возможного продукта восстановления нитрита, в спектре отсутствуют. Таким образом, NO является промежуточным продуктом реакции между восстановленным металлокомплексом и нитритом, а  $\text{NH}_3$  – конечным продуктом указанной реакции (как отмечалось выше, аммиак образуется и по второму маршруту - при разложении ДОТМ в слабощелочных средах). Аммиак является также конечным продуктом восстановления нитрита дитионитом в присутствии тетрасульфоталоцианина кобальта, а каталитический цикл, как и в случае с порфиразином кобальта, включает две стадии – восстановление комплекса и взаимодействие восстановленного комплекса с нитритом.

Полученные в настоящей работе результаты позволили выявить следующие особенности поведения исследованных комплексов кобальта и железа в редокс реакциях. Тетрасульфоталоцианин кобальта достаточно трудно восстанавливается и поэтому не является эффективным катализатором процессов восстановления аскорбиновой кислотой и моносахаридами. Однако его восстановленная форма стабильна в окислительных условиях, что является важным преимуществом этого комплекса перед тетрасульфоталоцианином железа. Октасульфофенилтетрапиразинопорфиразин кобальта благодаря специфическим свойствам лиганда восстанавливается значительно легче и поэтому является перспективным катализатором редокс процессов в слабокислых и нейтральных средах. В сильнощелочных средах, наоборот, этот комплекс неактивен. Этим, в частности, объясняется тот факт, что, как установлено в настоящей работе, октасульфофенилтетрапиразинопорфиразин кобальта не реагирует с моносахаридами (последние проявляют восстановительные свойства в реакциях с комплексами кобальта лишь в щелочных растворах; в этих средах октасульфофенилтетрапиразинопорфиразин кобальта не вступает в реакции лигандного обмена).

## ВЫВОДЫ

1. Спектрофотометрическим методом изучена кинетика восстановления тетрасульфофталоцианина и октасульфобензилтетрапиразинопорфирина кобальта аскорбиновой кислотой. Определены кинетические и активационные параметры реакций восстановления. Показано, что реакция тетрасульфофталоцианина с аскорбиновой кислотой протекает только в щелочных средах. Установлено, что, в отличие от тетрасульфофталоцианина, октасульфобензилтетрапиразинопорфирина кобальта легко восстанавливается аскорбиновой кислотой в нейтральных и слабокислых средах. Показано, что данные различия обусловлены сильными электроноакцепторными свойствами порфиринового лиганда.
2. Определены кинетические параметры реакций азапорфиринов кобальта и железа с моносахаридами. Показано, что восстановление металлофталоцианинов протекает только в сильнощелочных средах. Установлена последовательность уменьшения восстановительной активности моносахаридов: ксилоза > фруктоза > рибоза > глюкоза. Показано, что фактором, определяющим восстановительную активность моносахаридов в водном растворе, является содержание фуранозной и открытой форм.
3. Разработана методика исследования реакционной способности восстановленных форм металлоазапорфиринов в водных растворах с использованием глюкозы в качестве восстановителя.
4. Показано, что стабильность восстановленных форм азапорфиринов кобальта существенно превосходит стабильность аналогичных форм азапорфиринов железа; причиной этого является различный характер восстановления металлокомплексов – в случае кобальта восстановление протекает преимущественно по металлу, в случае железа – преимущественно по лиганду.
5. Изучена кинетика реакции нитрита с восстановленными формами металлоазапорфиринов. Показано, что, как и в случае процессов восстановления этих металлокомплексов, кинетика реакций с участием нитрита описывается уравнением Михаэлиса-Ментен. Показано, что каталитический цикл в присутствии октасульфобензилтетрапиразинопорфирина кобальта включает две стадии – восстановление комплекса и взаимодействие восстановленного комплекса с нитритом.

### Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Власова, Е.В. Кинетика восстановления нитрита диоксидом тиомочевины в присутствии октасульфобензилтетрапиразинопорфирина кобальта / Е.В. Власова, С.В. Макаров, М.Н. Малинкина // Журн. физ. химии. - 2010. - Т.84, № 4. - С. 655-660.
2. Погорелова, А.С. Взаимодействие тетрасульфофталоцианина и октасульфобензилтетрапиразинопорфирина кобальта с аскорбиновой кислотой / А.С. Погорелова, Е.В. Власова, М.Н. Малинкина, С.В. Макаров, О.И. Койфман // Журн. физ. химии. - 2010. - Т.84, № 4. - С. 701-707.
3. Pereletova, E. S. Reduction of Metal Phthalocyaninates: Influence of Reductant and Metal / E.S. Pereletova, A.S. Pogorelova, M.N. Malinkina, S.V. Makarov // Abstracts of Fifth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-5). - Moscow, Russia. – 2008. – P. 512

4. Слепенко, О.В. Взаимодействие тетрасульфотфаллоцианина кобальта с аскорбиновой кислотой / О.В. Слепенко, М.Н. Малинкина // Сб.: Труды Студенческой научной конференции «Фундаментальные науки – специалисту нового века». – Иваново. – 2009 – С. 124.
5. Погорелова, А.С. Взаимодействие тетрасульфотфаллоцианина и октасульфотфенилтетрапиразинопорфирина кобальта с аскорбиновой кислотой / А.С. Погорелова, М.Н. Малинкина, Е.А. Власова, О.В. Слепенко, Е.Н. Артюшина // Сб.: Труды XXIV Международной Чугаевской конференции по координационной химии. – С.-Петербург. – 2009. – С. 590.
6. Малинкина, М.Н. Взаимодействие металлофталлоцианинов и металлопорфиринов с биологически важными восстановителями / М.Н. Малинкина, А.С. Погорелова, Е.А. Власова // Сб.: Труды VIII Школы-конференции молодых ученых стран СНГ по химии порфиринов и родственных соединений. – Гагра. – 2009 – С. 34.
7. Погорелова, А.С. Использование моносахаридов в качестве восстановителей комплексов металлов с тетрапирролами / А.С. Погорелова, Е.Н. Артюшина, Е.А. Власова, М.Н. Малинкина // Сб.: Труды VIII Школы-конференции молодых ученых стран СНГ по химии порфиринов и родственных соединений. – Гагра. – 2009. – С. 44.