

УДК 547.475.2+616.006.04-08

НОВЫЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ НА ОСНОВЕ ЗАРЯЖЕННЫХ ФОРМ ФТАЛОЦИАНИНОВ

С.А. Борисенкова, Е.Г. Гиренко,* С.А. Михаленко,* В.М. Негримовский,*
Л.И. Соловьева,* О.Л. Каляя*, Е.А. Лукьянец*

(кафедра химии нефти и оргкатализа)

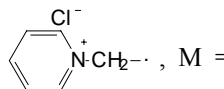
Исследовано влияние знака заряда заместителей у фталоцианинов общей формулы R_8^+PcM и R_8^-PcM на каталитическую активность в реакции окисления аскорбиновой кислоты кислородом воздуха. На примере комплексов Fe и Co показано, что изменение знака заряда в заместителе приводит к изменению на порядок каталитической активности фталоцианинов. Разноименно заряженные комплексы образуют в растворах структуры, состав которых определяется природой металла, а каталитическая активность существенно выше, чем у исходных комплексов.

Фталоцианиновые комплексы металлов (PcM) известны как активные катализаторы мягкого и селективного окисления. До настоящего времени в гомогенном варианте (окисление меркаптанов, аскорбиновой кислоты и др.) используются водорастворимые соли сульф- и карбоновых кислот PcM; в условиях катализа они ионизированы и, следовательно, имеют на периферии макроциклического лиганда отрицательные заряды. Каталитические свойства фталоцианинов с положительно заряженными заместителями практически не описаны.

В настоящем сообщении изложены результаты исследования двух типов катализаторов на основе PcM: комплексов с положительными зарядами в заместителях Pc и надмолекулярных структур, образующихся при взаимодействии разноименно заряженных фталоцианинов.

Натриевая соль окта-4,5-карбокситфалоцианина кобальта $CoPc(COONa)_8$ (OCPcCo), синтезированная в ФГУП ГНЦ «НИОПИК», соответствует по качеству Фармакопейной статье предприятия ФСП № 42-0047-1680, утвержденной Фармакопейным комитетом Российской Федерации.

По аналогичной методике синтезированы **натриевые соли 4,5-(октакарбоксит)фталоцианинов железа, меди и цинка (OCPcM)** – R_8^-PcM , $R^- = -COO^-$, M = Co, Fe, Cu, Zn.

Октакис-(пиридиниометил)фталоцианины кобальта и железа (Pym₈PcM) – R_8^+PcM , $R^+ =$ , M =

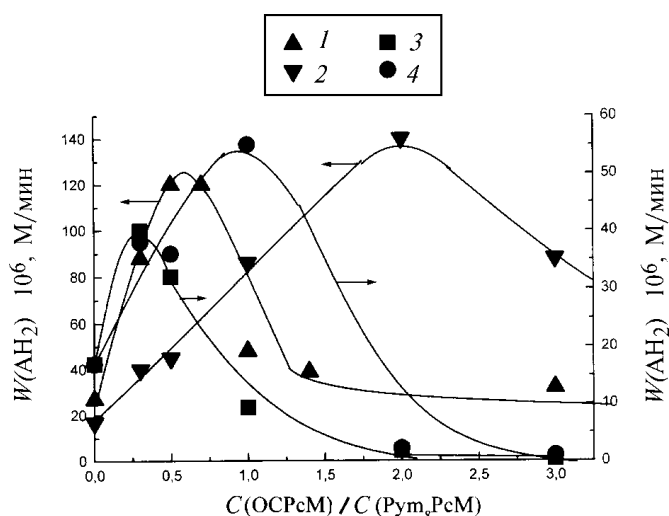
Co, Fe. Методика, с помощью которой синтезированы эти соединения аналогична описанной в работе Е.В. Пыхтиной с соавторами.**

* Федеральное государственное унитарное предприятие Государственный научный центр «Научно-исследовательский институт органических полупродуктов и красителей» (ФГУП ГНЦ «НИОПИК»).

**Пыхтина Е.В., Уланова Л.А., Ковалева М.А., Негримовский В.М., Кузнецова Н.А., Каляя О.Л., Лукьянец Е.А. // ЖФХ. 2000. 74. №12. С. 2240.

Скорости окисления аскорбиновой кислоты в присутствии замещенных фталоцианинов Co и Fe
(рН 6,9, возд., 18° C(АН₂) = 7·10⁻⁵ М, C(Кт)Σ = 0,5·10⁻⁵М)

Катализатор	ОСРсСо	Р _у м ₈ РсСо	ОСРсFe	Р _у м ₈ РсFe	Р _у м ₈ РсСо:ОСРсFe=1:2	Р _у м ₈ РсFe:ОСРсСо=2:1
W(АН ₂)·10 ⁶ , М/мин	2,0	17,0	1,0	27,0	48,0	82,0



Зависимости скорости реакции окисления аскорбиновой кислоты от соотношения разноименно заряженных фталоцианинов в растворе: 1 – Р_ум₈РсFe:ОСРсСо; 2 – Р_ум₈РсСо:ОСРсFe; 3 – Р_ум₈РсСо:ОСРсZn; 4 – Р_ум₈РсСо:ОСРсCu; (C(АН₂) = 7·10⁻⁵ М, рН 6,9; воздух, 18°)

Аскорбиновая кислота АН₂ классификации фармацевтическая (Россия). Электронный спектр поглощения (ЭСП) раствора кислоты в 0,025 М фосфатном буфере рН 6,9 имеет максимум при λ = 267 нм, ε = 1,4·10⁴ М⁻¹см⁻¹.

Окисление аскорбиновой кислоты изучали спектрофотометрически на спектрофотометре «Specord UV VIS» в кварцевых кюветах толщиной 1 см. Все опыты проводили в 0,025 М фосфатном буфере рН 6,9. Концентрацию аскорбиновой кислоты определяли по поглощению при λ = 267 нм. Концентрацию РсМ рассчитывали по поглощению в видимой области (λ = 630–676 нм). Концентрация реагентов АН₂ и РсМ составила 7,0·10⁻⁵ и 1,0·10⁻⁶–0,35·10⁻⁴ моль/л соответственно. Опыты проводили при температуре 18°. Начальную скорость окисления аскорбиновой кислоты определяли по методу касательных к начальным участкам кинетических кривых.

На примере комплексов Fe и Co установлено, что фталоцианины, имеющие положительные заряды, во всем изученном интервале концентраций катализаторов и субстрата

как минимум на порядок активнее отрицательно заряженных РсМ. Мы полагаем, что решающую роль в этом эффекте играет именно знак заряда, а не природа заместителя (таблица).

Обнаружено, что при смешении растворов R₈⁺РсМ и R₈⁻РсМ' происходит ассоциация молекул фталоцианинов, о чем свидетельствует изменение ЭСП растворов (сдвиг полосы Q на 20–40 нм и ее уширение).

При использовании в качестве катализатора окисления аскорбиновой кислоты системы, полученной при постепенном введении одного комплекса в раствор другого, скорость реакции проходит через максимум, положение которого (соотношение концентраций n = R₈⁻РсМ:R₈⁺РсМ') зависит от природы металлов в исходных комплексах. В точке максимума скорость реакции в несколько раз (в предельном случае – на порядок) выше суммы скоростей для исходных компонентов (рисунок)

Наблюдаемый эффект неаддитивного изменения скорости реакции имеет достаточно общий характер. Он проявляется и в тех случаях, когда один из компонентов неактивен в катализе окисления аскорбиновой кислоты (комплексы Cu и Zn). Добавление неактивного комплекса вначале всегда приводит к увеличению скорости реакции, а при более высоких концентрациях в ряде случаев наблюдается падение активности системы ниже начального значения, т. е. имеет место дезактивация фталоцианинового катализатора под действием инертного комплекса.

Полученные результаты позволяют предположить, что при контакте разноименно заряженных РсМ в растворах образуются надмолекулярные структуры, имеющие характерные для каждой конкретной пары состав и каталитическую активность. Эти структуры достаточно прочны, о чем свидетельствует тот факт, что 3–5-кратное разбавление растворов, состав которых соответствует точке максимума скорости, не влияет на значение их удельной активности. Образование ассоциатов сопровождается резким повышением стабильности фталоцианиновых комплексов в процессе каталитического окисления аскорбиновой кислоты.