

Catalytic Properties of Cobalt *meso*-Tetrakis(4-methylpyridiniumyl)-porphyrin Tetratosylate in the Oxidation of Sodium Diethyldithiocarbamate

Arthur S. Vashurin,[@] Svetlana G. Pukhovskaya, Aleksander S. Semeikin, and Oleg A. Golubchikov

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 153000 Ivanovo, Russia

[@]Corresponding author E-mail: asv_87@mail.ru

meso-Tetrakis(4-methylpyridiniumyl)porphyrin tetratosylate and its Co^{II} complex are not associated in acidic and alkaline aqueous solutions (pH = 3.5 – 7.9). Catalytic activity of cobalt complex in the reaction of sodium diethyldithiocarbamate oxidation was studied.

Keywords: Catalytic activity, porphyrin, metallocomplexes, sodium diethyldithiocarbamate, oxidation.

Каталитические свойства кобальтового комплекса тетратозилата мезо-тетракис(4-метилпиридиний)порфирина в реакции окисления диэтилдитиокарбамата натрия

А. С. Вашурин,[@] С. Г. Пуховская, А. С. Семейкин, О. А. Голубчиков

Научно-исследовательский институт химии макрогетероциклических соединений, Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000 Иваново, Россия

[@]E-mail: asv_87@mail.ru

Тетратозилат мезо-тетракис(4-метилпиридиний)порфирина и его кобальтовый комплекс в кислых и щелочных водных растворах (pH = 3,5 – 7,9) не ассоциированы. Определена каталитическая активность кобальтового комплекса в реакции окисления диэтилдитиокарбамата натрия.

Ключевые слова: Каталитическая активность, порфирины, металлокомплексы, диэтилдитиокарбамат натрия, окисление.

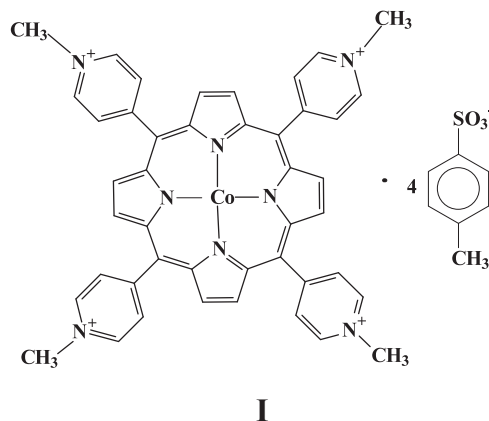
Введение

Металлопорфирины и их структурные аналоги (порфиразины, фталоцианины) проявляют высокую каталитическую, электрокаталитическую и фотокаталитическую активность в природных и технически важных процессах.^[1] Способность металлопорфиринов катализировать реакции окисления органических и неорганических соединений, по-видимому, тесным образом связана с возможностью аксиальной координации молекулы кислорода и её активации. Необходимо отметить, что особо важной областью, в которой металлопорфирины нашли практическое применение, является каталитическое окисление сероводорода, меркаптанов и других соединений типа RSH кислородом воздуха. Этот

процесс используется для сероочистки нефтепродуктов и природного газа, очистки сточных вод, для синтеза ускорителей вулканизации каучука и некоторых лекарственных препаратов.^[2-7] Следует отметить, что в качестве катализаторов окисления соединений RSH исследованы, главным образом, координационные соединения фталоцианинов. Исследованию порфиринов и их координационных соединений в аналогичном процессе окисления меркаптоэтанола посвящена работа^[8]. Поэтому расширение круга порфириновых катализаторов и субстратов представляет определенный научный интерес.

К настоящему времени установлено,^[2] что на каталитическую активность металлопорфиринов оказывают влияние природа центрального иона металла, строение макроциклического лиганда и среда, в которой протекает реакция.

В данной работе выполнены исследования каталитической активности водорастворимого тетра-тозилата Co 5,10,15,20-тетракис(4-метилпиридиний)порфирина (I) в реакции окисления диэтилдитиокарбамата натрия (DTC) в сравнении со свободным лигандом в водных буферных растворах при различных значениях pH при 298,15 К.



Экспериментальная часть

5,10,15,20-Тетракис(4-метилпиридиний)порфирин тетра-тозилат (H_2TPyP) синтезировали при нагревании 5,10,15,20-тетракис(4-пиридил)порфирина с метиловым эфиром *n*-толуолсульфокислоты в нитрометане согласно методике^[9]. В электронном спектре поглощения H_2TPyP (ЭСП) в воде регистрируются полосы с λ_{max} , нм: 420 ($\epsilon = 2,3 \cdot 10^4$), 518 ($\epsilon = 1,8 \cdot 10^3$), 554, 584 ($\epsilon = 5,4 \cdot 10^2$), 641.

Для получения кобальтового комплекса I к водному раствору порфирина добавляли свежеприготовленный^[10] малорастворимый гидроксид кобальта (растворимость в воде $Co(OH)_2 \approx 2 \cdot 10^{-4}$ % по массе) в соотношении 1:100 и перемешивали на плитке с магнитной мешалкой в течение 8 ч. при 50°C. Образование металлопорфирина контролировали спектрофотометрическим методом. Очистку производили двукратным фильтрованием раствора, затем комплекс переосаждали бензолом. Полученный осадок промывали ацетоном и высушивали при 75 °C. Выход целевого продукта составил 96 %. В ЭСП в воде регистрируются полосы с λ_{max} нм: 432 ($\epsilon = 5,3 \cdot 10^4$), 548 ($\epsilon = 5,6 \cdot 10^3$).

Сульфат меди марки «х.ч.», использовавшийся в качестве комплексообразователя, предварительно очищали перекристаллизацией и высушивали при температуре 105°C.^[10] Диэтилдитиокарбамат натрия (DTC) марки «о.с.ч.» использовали без дополнительной очистки. Очистку хлороформа проводили согласно известной методике.^[11] Вначале хлоро-форм отмывали от стабилизатора дистиллированной водой и осушали. Далее высушенный хлороформ подвергался фракционной перегонке.

Реакцию окисления диэтилдитиокарбамата натрия (концентрация водного раствора $c = 2,7 \cdot 10^{-3} - 8,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л) изучали в термостатируемой ячейке при $T = 298,15 \pm 0,05$ К. Опыты проводили при $pH = 7,6$, так как ранее было установлено,^[12] что в этих условиях скорость процесса максимальна. В работе использовалась установка, состоящая из термостата, термостатируемой ячейки с возможностью контроля температуры и отбора пробы, устройства подачи кислорода.^[13] Перед началом эксперимента отбирали контрольную пробу. Далее к раствору добавляли катализатор (проведен также холостой опыт, без катализатора) и через капилляр в ячейку начинали подавать воздух. Момент подачи воздуха принимали за начало реакции. На протяжении всего

опыта через определенные промежутки времени отбирали пробы по 2 мл для определения текущей концентрации DTC.

Методика определения DTC близка к предложенной в работе.^[14] Из исследуемого раствора отбирали пробу объемом 2 мл и добавляли 4 мл 0,2 н раствора сульфата меди. Образовавшийся осадок растворяли в 5 мл хлороформа. Отбирали 2 мл полученного раствора комплекса, разбавляли его 5 мл хлороформа и, определяя оптическую плотность раствора на длине волны 440 нм, рассчитывали концентрацию DTC. При этом использовали предварительно полученную калибровочную зависимость оптической плотности раствора от концентрации DTC, которая в пределах концентраций от $5 \cdot 10^{-3}$ до $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л прямолинейна и описывается уравнением: $y = (32,55 \pm 0,01)x$ с коэффициентом корреляции 0,9991, что соответствует литературным данным.^[14]

Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV 1800 в кварцевых кюветках толщиной 10 мм.

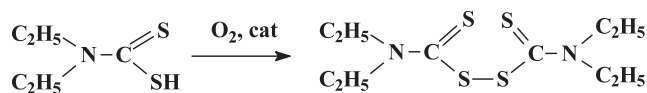
Фосфатный и ацетатный буферные растворы готовили по стандартным методикам,^[15] pH буферных растворов в диапазоне 3–8 контролировали при помощи портативного pH метра pH-009(1).

Результаты и обсуждение

Важным фактором, влияющим на каталитическую активность водорастворимых макрогетероциклов, является склонность этих соединений к ассоциации. Часто катализаторы с относительно низкой каталитической активностью существуют в растворах именно в виде ассоциатов. Такие комплексы в водных слабокислых и слабощелочных растворах могут находиться в виде равновесной смеси мономерных и ассоциированных форм. Известно также, что разбавление раствора способствует смещению равновесия в пользу мономерной формы комплекса.

Исследование ЭСП H_2TPyP и его кобальтового ($CoTPyP$) комплекса в интервале концентраций от $5 \cdot 10^{-7}$ до $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л как в водных, так и в водно-буферных растворах при значениях $pH = 3,5 - 8,0$ показало отсутствие сдвига положения полос в спектрах. Величины молярных коэффициентов поглощения при этом остаются постоянными. Типичные примеры спектральных изменений при разбавлении водных растворов H_2TPyP и $CoTPyP$ показаны на Рисунках 1, 2. Представленные данные свидетельствуют в пользу мономерной формы существования этих соединений в водных растворах.

Для оценки каталитической активности $CoTPyP$ в процессах окисления серосодержащих соединений кислородом воздуха использовали реакцию окисления диэтилдитиокарбамата:



При условии постоянства концентраций кислорода, катализатора и pH раствора скорость реакции окисления DTC описывается кинетическим уравнением первого порядка:

$$dc/dt = -k_{эф} \cdot c$$

где c – концентрация DTC, t – время, $k_{эф}$ – константа скорости реакции, c^{-1} .

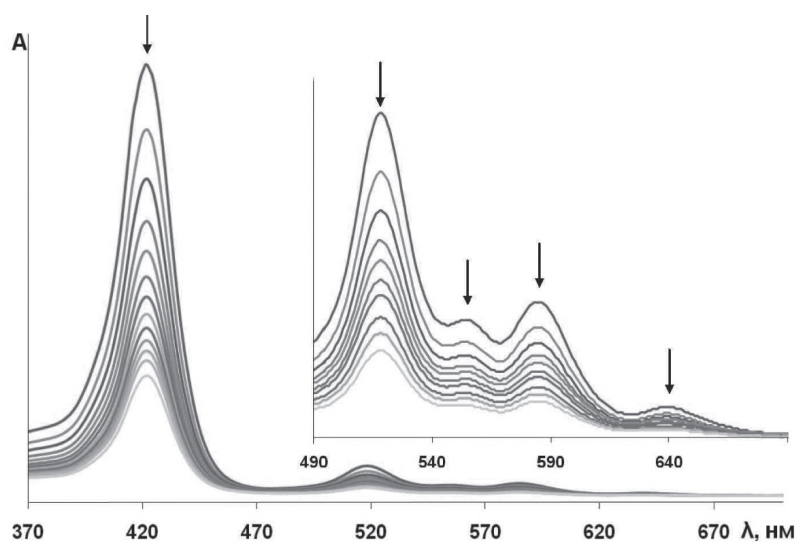


Рисунок 1. ЭСП раствора H_2TPyP в воде при разбавлении.

Figure 1. UV-vis spectra of H_2TPyP in aqueous solution at diluting.

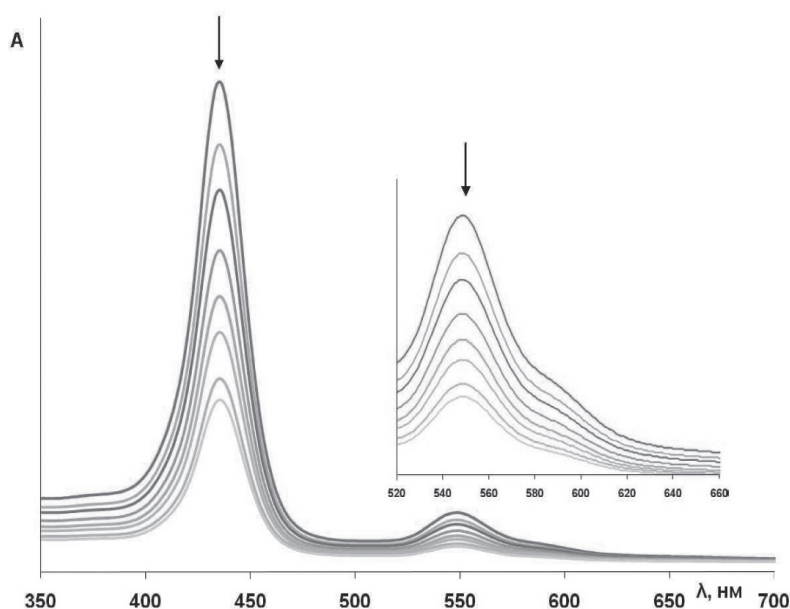


Рисунок 2. ЭСП раствора $CoTPyP$ в воде при разбавлении.

Figure 2. UV-vis spectra of $CoTPyP$ in aqueous solution at diluting.

Это подтверждается прямолинейностью графиков в координатах $\ln c - t$ (Рисунок 3) и постоянством констант скорости рассчитанных по уравнению.

$$k_{эф} = (1/t) \cdot \ln(c_0/c)$$

где c_0 – начальная концентрация диэтилдитиокарбамата, c – концентрация ДТС в текущий момент времени (t).

Некаталитическое окисление ДТС идет крайне медленно ($k_{эф} = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$), как видно из данных Рисунок 3.

Обнаружено, что порфирин-лиганд каталитически активен в данной реакции. По сравнению с некаталитическим процессом в присутствии $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л тетратозилата 5,10,15,20-тетракис(4-метилпиридиний) порфирина $k_{эф}$ возрастает примерно в 8 раз, соответ-

венно, с $1,7 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ до $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$. Для порфириновых макроциклов такой факт экспериментально установлен впервые, однако в литературе имеются данные о катализе безметалльными фталоцианинами^[16-18] и порфиринами^[19] процессов окисления углеводородов (аренов, алкенов, некоторых красителей). На наш взгляд, важен принципиальный результат проявления каталитической активности собственно порфиринов в процессе окисления диэтилдитиокарбамата как представителя класса соединений вида RSH. Можно утверждать, что обсуждаемые в литературе^[20] механизмы реакций окисления RSH металлокомплексами порфиринов и фталоцианинов не могут быть использованы для объяснения экспериментальных данных полученных в настоящей работе. Вместе с тем, очевидно, что

для того, чтобы делать какие-либо предположения о механизме каталитического действия порфиринов-лигандов необходимо накопление данных о влиянии на каталитическую активность донорных и акцепторных заместителей, их стерических эффектов и т.д.

Кобальтовый комплекс является достаточно эффективным катализатором окисления ДТС. С увеличением его концентрации от $2,9 \cdot 10^{-4}$ до $1,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л $k_{\text{эф}}$ увеличивается от $4,1 \cdot 10^{-4}$ до $1,9 \cdot 10^{-3}$ с $^{-1}$, соответственно.

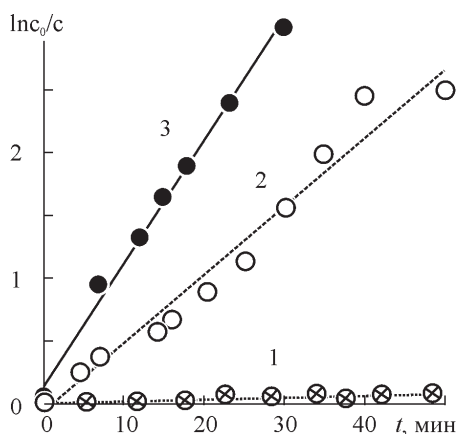


Рисунок 3. Кинетические кривые каталитического окисления диэтилдитиокарбамата натрия при 298,15 К - 1) без катализатора, 2) в присутствии H_2TPyP , 3) в присутствии $CoTPyP$.

Figure 3. Kinetic curves of catalytic oxidation of sodium diethyldithiocarbamate at 298.15 K - 1) without catalyst, 2) in the presence of H_2TPyP , 3) in the presence of $CoTPyP$.

Судя по этим данным, реакция окисления ДТС имеет первый кинетический порядок по катализатору, что согласуется с имеющимися в литературе данными по зависимости кинетических параметров реакции окисления тиолов от концентрации водорастворимых Со-порфиринов в концентрационном диапазоне $2,9 \cdot 10^{-4}$ до $1,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Дальнейшее увеличение концентрации катализатора может приводить к образованию ассоциированных форм порфирина в растворе и снижению эффективности катализа.^[8] Полученные в данной работе эффективные константы скорости реакции окисления диэтилдитиокарбамата сопоставимы с величинами, полученными для данной реакции в присутствии катализатора - сульфозамещенного фталоцианина кобальта ($k_{\text{эф}} = 2,3 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-3}$ с $^{-1}$).^[3,12]

Закключение

Таким образом, изучена каталитическая активность водорастворимого кобальтового комплекса тетратозила-та 5,10,15,20-тетракис(4-метилпиридиний)порфирина в реакции окисления диэтилдитиокарбамата натрия. По-

казано, что при концентрациях $\sim 10^{-4}$ моль/л металлопорфирин эффективно катализирует процесс окисления.

Список литературы

References

1. *Porfiriny: Spektroskopiya, Elektrokhimiya, Primenenie* [Porphyrins: Spectroscopy, Electrochemistry, Application] (Enikolopyan N.S., Ed.), Moskva: Nauka, **1987**. 384 p. (in Russ.).
2. Maizlish V.E., Shaposhnikov G.P. Catalytic Properties of Sulfo- and Carboxy-Phthalocyanines. In: *Uspekhi Khimii Porfirinov* [Advances in Porphyrin Chemistry] (Golubchikov O.A., Ed), Vol. 4., St. Petersburg: NII Khimii SPbGU, **2004**. p. 327-355. (in Russ.).
3. Borodkin V.F., Maizlish V.E., Fomin V.A., Mazgarov A.M. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* **1979**, 22, 413-416. (in Russ.).
4. Borodkin V.F., Maizlish V.E. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* **1984**, 27, 1003-1016. (in Russ.).
5. Kudrik E.V., Maizlish V.E. et al. Patent Russia №2152823 Bull. №20 pub. 20.07.2000 (in Russ.).
6. Caminos D., Durantini E. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2005**, 15, 3333-3337.
7. Lambrechts S.A.G., Aalders M.C.G., Verbraak F.D., Lagerberg J.W.M., Dankert J.B., Schuitmaker J.J. *J. Photochem. Photobiol., B* **2005**, 79, 51-57.
8. Hassanein M., Gerges S., Abdo M., El-Khalafy S. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, 240, 22-26.
9. Vodzinsky S.V., Zhilina Z.I., Andronaty S.A. Patent USSR № 1521211. MKI⁴C 07 D 48/22. B.I. № 5 **1990** (in Russ.).
10. Karyakin Yu.V., Angelov I.I. *Chistye Khimicheskie Veshchestva* [Pure Chemical Reactants]. Moskva: Khimiya, **1974**. 407 p. (in Russ.).
11. Weissberger A., Proskauer E.S., Riddick J.A., Toops E.E. *Organic Solvent: Physical Properties and Methods of Purification*. New York: Interscience Publishers Inc. **1955**. 290 p.
12. Ananyueva T.A., Titova T.F., Borodkin V.F. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* **1979**, 22, 37-40 (in Russ.).
13. Pimkov I.V. *Oxidation of Sodium Diethyldithiocarbamate by Porphyrine Catalysts, Immobilized on Polypropylene Surface*. Abstr. Diss. Cand. Chem. Sci., Ivanovo, **2007**. 15 p. (in Russ.).
14. Pimkov I.V. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* **2007**, 50, 111-112. (in Russ.).
15. Dawson R.M.C., Elliott D.C., Elliott W.H., Jones M.K. *Data for Biochemical Research*. Oxford: Clarendon Press, **1991**. 544 p.
16. Banfi S., Montanari F., Quici S., Barkanova S.V., Kaliya O.L., Kopranenkov V.N., Luk'yanets E.A. *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 2317-2320.
17. Kaliya O.L., Lukyanets E.A., Vorozhtsov G.N. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1992**, 3, 592-610.
18. Anisimov A.V., Akhmad M.R., Tarakanova A.V., Borisenkova S.A. *Petroleum Chemistry* **1994**, 34, 421-426.
19. Solovieva A.B., Timashev S.F. *Russ. Chem. Rev.* **2003**, 72, 965-984 (in Russ.).
20. Borisenkova S.A. *Petroleum Chemistry* **1991**, 31, 391-408.

Received 05.12.2011

Accepted 25.01.2012