



На правах рукописи

*Ску*

Агеева Елена Сергеевна

**Взаимодействие нитрита с серосодержащими  
восстановителями в присутствии металлофталоцианинов и  
гидрококобаламина**

**02.00.04 - физическая химия**

**Автореферат диссертации**

**на соискание ученой степени кандидата химических наук**

**11 НОЯ 2010**

**Иваново – 2010**

На правах рукописи

**Агеева Елена Сергеевна**

**Взаимодействие нитрита с серосодержащими  
восстановителями в присутствии металлофталоцианинов и  
гидроксикобаламина**

**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 Лебедева Ольга Евгеньевна

доктор химических наук, профессор Поленов Юрий Владимирович

**Ведущая организация:** Учреждение Российской Академии наук Институт химии растворов РАН

Защита состоится « 8 » 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: dissovnet@isuct.ru

С диссертацией можно ознакомиться в информационном центре ГОУ ВПО «ИГХТУ» по адресу:

153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, д. 10

Автореферат разослан « 7 » октября 2010 г.

Ученый секретарь  
совета по защите докторских  
и кандидатских диссертаций



Егорова Е. В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Каталитические реакции играют огромную роль в природе и промышленности. Наиболее активными и селективными катализаторами являются ферменты. Особое место среди них занимают соединения, имеющие в своем составе металл, образующий комплекс с тетрапиррольным лигандом. Установлено, в частности, что свойствами нитрит-редуктазы обладают важнейшие железосодержащие белки – гемоглобин и миоглобин. Единственный металлосодержащий витамин – кобаламин (витамин  $B_{12}$ ) также проявляет каталитические свойства, являясь кофактором метилтрансферазы. Витамин  $B_{12}$  очень эффективно катализирует реакцию диспропорционирования супероксида. Активно исследуется в последнее время взаимодействие витамина  $B_{12}$  с оксидом азота (II). Необходимо отметить, что химия оксида азота (II) и других неорганических азотокислородных соединений – нитрита и нитрата является в настоящее время одним из основных разделов биоинорганической химии. Это обусловлено важной ролью, которую играют неорганические азотокислородные соединения в жизнедеятельности человека, особенно его сердечно-сосудистой системы. Редокс реакции оксида азота (II), нитрита и нитрата, катализируемые комплексами металлов с тетрапирролами, рассматриваются в многочисленных статьях, в том числе обзорных. Регулярно проводятся международные конференции, рассматривающие результаты исследований в данной области науки, издаются монографии. Недавно получены новые данные и о строении комплексов металлов с нитритом. Так, установлено, что в комплексах железа, марганца и кобальта с тетрапирролами возможна не только N-, но и O-координация нитрита. Показано, что способ координации оказывает значительное влияние на состав продуктов восстановления нитрита. Следует отметить, однако, что, несмотря на значительный прогресс в исследованиях процессов каталитического восстановления нитрита и нитрата, остаются нерешенными ряд проблем. Так, недостаточно исследованы реакции комплексов металлов в низших степенях окисления. Особенно это касается так называемого “сверхвосстановленного” кобаламина (комплекса  $Co(I)$ ). Ранее показано, что для получения комплексов металлов в низших степенях окисления может использоваться диоксид тиомочевины (ДОТМ) и продукт его распада – сульфоксилат  $SO_2^{2-}$  ( $SO_2H$ ). В связи с вышесказанным определены цель и задачи исследования.

**Цель работы** - определение влияния природы восстановителя и металлокомплекса на механизмы редокс реакций с участием комплексов кобальта и железа с тетрапирролами. В связи с поставленной целью в задачи работы входило: исследование кинетики восстановления тетрасульфоталозианинов кобальта и железа гидроксиметансульфинатом натрия; исследование кинетики восстановления тетрасульфоталозианина кобальта диоксидом тиомочевины; изучение влияния диоксида углерода на процессы восстановления металлофталозианинов; исследование кинетики восстановления гидроксокобаламина дитионитом натрия и диоксидом тиомочевины и окисления восстановленных форм кобаламина нитритом.

**Научная новизна.** Впервые исследована кинетика восстановления тетрасульфоталозианинов кобальта и железа гидроксиметансульфинатом натрия, а также тетрасульфоталозианина кобальта диоксидом тиомочевины в щелочных средах. Определены кинетические параметры реакций восстановленных форм металлофталозианинов с нитритом. Изучена кинетика восстановления

гидроксокобаламина дитионитом натрия и диоксидом тиомочевины. Предложена схема процесса восстановления кобаламина в щелочных средах. Впервые показано, что серосодержащие восстановители образуют с кобаламином (II) шестикоординационный комплекс. Определены кинетические характеристики процессов взаимодействия кобаламинов (I) и (II) с нитритом. Полученные результаты сопоставлены с результатами исследования реакций восстановления оксида азота (II) и нитрата.

**Практическая ценность.** Разработана методика получения кобаламина (I) восстановлением гидроксокобаламина диоксидом тиомочевины в щелочных средах. Показано, что продукты разложения диоксида тиомочевины в слабощелочных средах оказывают ингибирующее действие на редокс процессы с участием металлокомплексов.

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., и аналитической ведомственной целевой программы "Развитие научного потенциала высшей школы" Министерства образования и науки Российской Федерации: "Развитие международного сотрудничества в рамках научно-образовательного центра "Супрамолекулярные системы на основе макрогетероциклических соединений", проект № 6586, 2006-2008 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); "ДНИ НАУКИ-2009 "Фундаментальные науки - специалисту нового века".(Иваново 2009); VIII Школе-конференции молодых ученых стран СНГ по химии порфиринов и родственных соединений, Гагра, Абхазия 2009 , 2-я международная молодежная школа-конференция "Физическая химия краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов", Туапсе, Россия 2010.

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

**Объем и структура диссертации.** Диссертационная работа изложена на 109 страницах, содержит 2 таблицы, 53 рисунка и состоит из введения, 2 глав, выводов, библиографического списка, включающего 109 ссылок на цитируемые литературные источники.

### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

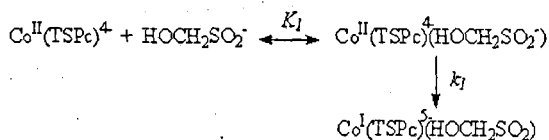
**Глава 1** представляет собой обзор литературы по физико-химическим свойствам диоксида тиомочевины и гидроксиметансульфината натрия: строению молекул, стабильности, кинетике и механизму реакций с их участием. Подробно рассматриваются результаты исследований кинетики и механизма процессов восстановления нитрита и

нитрата, катализируемых металлофталоцианинами и их аналогами. Особое внимание уделено свойствам кобаламина (витамина В<sub>12</sub>), в частности, кинетике и механизму редокс процессов с его участием. Подчеркнуто, что в литературе ощущается недостаток сравнительных исследований каталитических процессов с участием комплексов металлов с тетрапиррольными соединениями различных классов. В данной работе будут проведены исследования процессов восстановления комплекса одного и того же металла – кобальта с разными тетрапирролами -тетрасульфопталоцианином и коррином.

В главе 2 проводится 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 процесса взаимодействия тетрасульфопталоцианинов кобальта ( $\text{Co}^{\text{II}}(\text{TSPc})^4$ ) (I) и железа ( $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TSPc})^3$ ) (II) с гидроксиметансульфинатом натрия (ГМС) и диоксидом тиомочевинны в щелочных водных растворах. Установлено, что некаталитическая реакция нитрита с гидроксиметансульфинатом натрия в щелочных средах не протекает. Однако в присутствии каталитических количеств тетрасульфопталоцианинов кобальта и железа гидроксиметансульфинат натрия восстанавливает нитрит (рН 10.0).

В первой серии экспериментов была изучена реакция комплексов I и II с избытком ГМС в анаэробных условиях. Электронные спектры поглощения указанных комплексов показаны на рис. 1 (кр. 1,2). Добавление к раствору избытка ГМС существенно изменяет вид спектра. Длинноволновая Q-полоса практически полностью исчезает, и появляется новая полоса поглощения с максимумом при 450 нм для комплекса I и 490 нм для комплекса II (рис. 1, кр. 3,4). Полученные спектры, согласно литературным данным, соответствуют поглощению  $\text{Co}^{\text{I}}(\text{TSPc})^5$  и  $\text{Fe}^{\text{I}}(\text{TSPc})^5$ . Известно, что промежуточным продуктом восстановления тетрасульфопталоцианина железа является  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TSPc})^4$ . Зафиксировать образование комплекса  $\text{Fe}^{\text{II}}$ , однако, не удалось. Очевидно, реакции комплексов  $\text{Fe}^{\text{III}}$  и  $\text{Fe}^{\text{II}}$  с гидроксиметансульфинатом натрия протекают с очень большими скоростями. В связи с этим кинетические параметры первой стадии каталитического процесса в настоящей работе не определены. Комплексы  $\text{Co}^{\text{I}}$  и  $\text{Fe}^{\text{I}}$  не подвергаются дальнейшему восстановлению гидроксиметансульфинатом натрия, их спектры не изменяются в течение 12-15 часов в анаэробных условиях.

Зависимость концентрации восстановленной формы комплекса I от времени хорошо описывается экспоненциальным уравнением. Зависимости константы скорости реакции комплекса  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{TSPc})^4$  с ГМС, рассчитанные по уравнению первого порядка, от концентрации восстановителя при рН 10.0 нелинейны, но линеаризуются в координатах  $1/k_{\text{набл.}} - 1/[\text{ГМС}]$  во всем изученном интервале концентраций, т.е. реализуется кинетика Михаэлиса-Ментен:



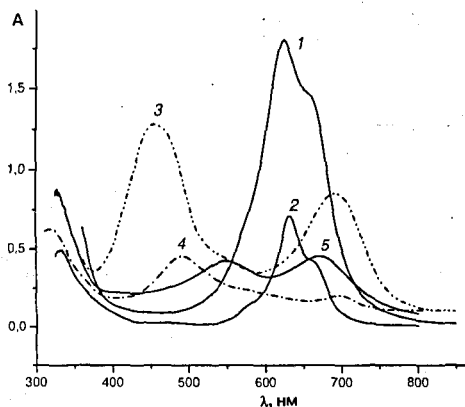


Рис. 1. Спектры поглощения  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{TSPc})^4$  (1),  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TSPc})^3$  (2),  $\text{Co}^{\text{I}}(\text{TSPc})^5$  (3),  $\text{Fe}^{\text{I}}(\text{TSPc})^5$  (4), окисления комплекса железа нитритом (5) при  $25^\circ\text{C}$ ;  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{TSPc})^4] = 3.0 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TSPc})^3] = 2.0 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  $[\text{ГМС}] = 2.0 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  $[\text{NaNO}_2] = 0.03$  моль/л.

Соответствующее уравнение для константы скорости в данном случае может быть записано следующим образом:  $k_{\text{набл.}} = \frac{k_1 K_1 [\text{ГМС}]}{1 + K_1 [\text{ГМС}]}$  (1)

Значения  $K_1$  и  $k_1$  при  $298 \text{ K}$  равны  $956 \pm 266 \text{ л/моль}$  и  $0.216 \pm 0.01 \text{ с}^{-1}$  соответственно.

В параграфе 2.2.2 рассмотрено взаимодействие восстановленных гидроксиметансульфинатом натрия тетрасульфофталацианинов кобальта и железа с нитритом. Реакцию проводили в анаэробных условиях при избытке нитрита ( $\text{pH } 10.0$ ). В результате взаимодействия  $\text{Co}^{\text{I}}(\text{TSPc})^5$  с нитритом цвет раствора меняется с оливкового на синий, в спектре поглощения появляется полоса при  $\lambda_{\text{макс}} = 620 \text{ нм}$ , соответствующая поглощению  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{TSPc})^4$ , причем окисление  $\text{Co}^{\text{I}}(\text{TSPc})^5$  до  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{TSPc})^4$  протекает практически до конца. В ходе реакции  $\text{Fe}^{\text{I}}(\text{TSPc})^5$  с нитритом цвет раствора меняется с розового на красно-фиолетовый, в спектре появляется максимум на  $670 \text{ нм}$  (рис. 1, кр. 5), соответствующий  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TSPc})^4$ . Типичные кинетические кривые процесса окисления приведены на рис. 2,3. Как видно из этих рисунков, кинетические кривые имеют индукционный период, причем его величина для обоих металлокомплексов в одних и тех же условиях практически одинакова. Наличие индукционного периода объясняется редокс циклом с участием металлокомплекса, во время которого восстановленная форма комплекса окисляется нитритом, а образующийся продукт быстро восстанавливается избытком ГМС. Данный цикл работает до тех пор, пока не израсходуется весь восстановитель. После этого протекает только окисление  $\text{Fe}^{\text{I}}(\text{TSPc})^5$  и  $\text{Co}^{\text{I}}(\text{TSPc})^5$ . В пользу данного предположения свидетельствует тот факт, что наклон кинетической кривой, соответствующей убыли концентрации  $\text{Co}^{\text{I}}(\text{TSPc})^5$ , практически не зависит от концентрации используемого для его получения гидроксиметансульфината, а величина индукционного периода увеличивается с ростом концентрации ГМС (рис. 2). Уменьшение концентрации восстановленной формы обоих комплексов во времени хорошо описывается экспоненциальным законом. Зависимость константы скорости изучаемой реакции от концентрации нитрита при  $\text{pH } 10.0$  в случае обоих металлокомплексов нелинейна, но линеаризуется в координатах  $1/k_{\text{набл.1}} - 1/[\text{NaNO}_2]$  и  $1/k_{\text{набл.2}} - 1/[\text{NaNO}_2]$  во всем изученном интервале концентраций. Следовательно, можно полагать, что первой стадией редокс процесса является образование промежуточного

комплекса металлофталоцианин-нитрит, за которым следует внутримолекулярный перенос электрона:

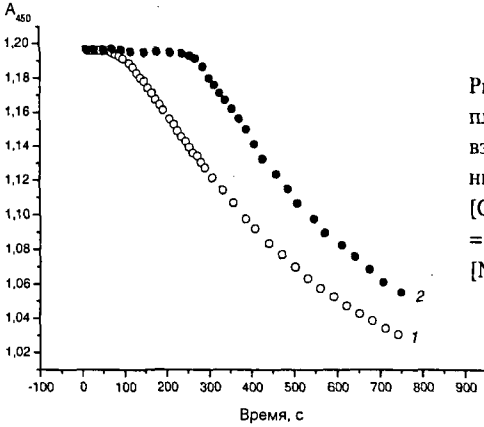


Рис. 2. Изменение оптической плотности во времени при взаимодействии  $\text{Co}^{\text{I}}(\text{TSPc})^{5-}$  с нитритом в анаэробных условиях,  $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{TSPc})^{5-}] = 4.96 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  $[\text{ГМС}] = 2.0 \cdot 10^{-4}$  (1),  $5.0 \cdot 10^{-4}$  (2) моль/л;  $[\text{NaNO}_2] = 0.03$  моль/л, pH 10.0, 298 К.

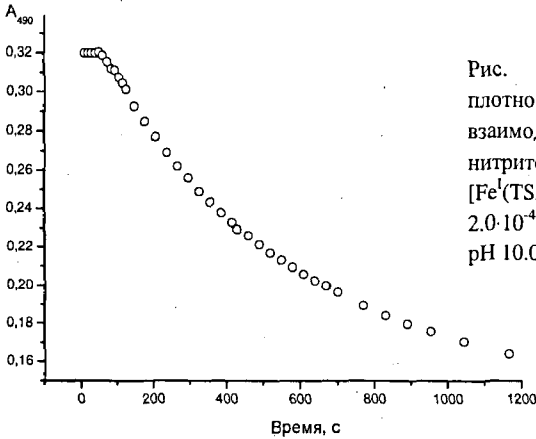
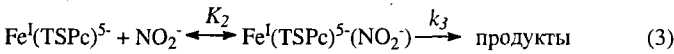
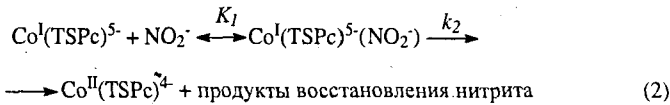


Рис. 3. Изменение оптической плотности при 490 нм во времени при взаимодействии  $\text{Fe}^{\text{I}}(\text{TSPc})^{5-}$  с нитритом в анаэробных условиях,  $[\text{Fe}^{\text{I}}(\text{TSPc})^{5-}] = 1.7 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  $[\text{ГМС}] = 2.0 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  $[\text{NaNO}_2] = 0.03$  моль/л, pH 10.0, 298 К.

Кинетика исследуемых процессов описывается уравнением Михаэлиса-Ментен:

$$k_{\text{набл.1}} = \frac{k_2 K_1 [\text{NaNO}_2]}{1 + K_1 [\text{NaNO}_2]} \quad (4)$$



$$k_{\text{набл}2} = \frac{k_1 K_2 [\text{NaNO}_2]}{1 + K_2 [\text{NaNO}_2]} \quad (5)$$

Определены значения  $k_2$  ( $0.014 \pm 0.001 \text{ с}^{-1}$ ),  $K_1$  ( $3.5 \pm 0.4 \text{ л/моль}$ ),  $k_3$  ( $0.0012 \pm 0.0005 \text{ с}^{-1}$ ),  $K_2$  ( $69 \pm 8 \text{ л/моль}$ ) при 298 К. Значения активационных параметров для лимитирующей стадии изучаемого процесса при pH 10.0 приведены в табл. 1.

Таблица 1

Активационные параметры реакции нитрита  
с восстановленными формами металлокомплексов при pH 10.0

	$\Delta H^\ddagger$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta S^\ddagger$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>
$\text{Co}^{\text{I}}(\text{TSPc})^{5-}$	$42 \pm 1$	$-148 \pm 11$
$\text{Fe}^{\text{I}}(\text{TSPc})^{5-}$	$69 \pm 3$	$-71 \pm 5$

Из таблицы видно, что энтропия активации в случае обоих комплексов отрицательна. Это позволяет предположить, что скоростьопределяющей стадией является присоединение нитрита к металлокомплексу, за которым следует быстрый внутримолекулярный перенос электрона. Более высокое значение энтропии активации для реакции нитрита с  $\text{Co}^{\text{I}}(\text{TSPc})^{5-}$  свидетельствует о большей стабильности промежуточного комплекса  $\text{Co}^{\text{I}}(\text{TSPc})^{5-}(\text{NO}_2^-)$ . Таким образом, тетрасульфоталоцианины кобальта и железа являются эффективными катализаторами процесса восстановления нитрита гидроксиметансульфинатом натрия в водно-щелочной среде. Каталитический цикл включает две стадии - восстановление металлокомплекса и взаимодействие восстановленного комплекса с нитритом.

В параграфе 2.2.3 обсуждаются результаты исследований процесса взаимодействия диоксида тиомочевины с тетрасульфоталоцианином кобальта. Спектральные изменения при восстановлении  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{TSPc})^{4-}$  диоксидом тиомочевины аналогичны таковым в случае гидроксиметансульфината натрия. Кинетику восстановления  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{TSPc})^{4-}$  исследовали в условиях реакции псевдопервого порядка при избытке ДОТМ (в данной серии экспериментов использовались свежеприготовленные растворы диоксида тиомочевины; восстановление продуктом распада ДОТМ - сульфоксилатом протекает практически мгновенно). На рис. 4 представлены кинетические кривые, полученные путем измерения оптической плотности на длине волны 450 нм, соответствующей восстановленной форме, при различных значениях pH. Установлено, что скорость восстановления не зависит от концентрации металлокомплекса, то есть реакция описывается следующим кинетическим уравнением:  $r = k[\text{ДОТМ}]$ . Рассчитанные на основании экспериментальных данных константы скорости сопоставимы с константами скорости разложения ДОТМ в щелочных растворах. Так, при pH 11.0 и T = 298 К константа скорости разложения ДОТМ

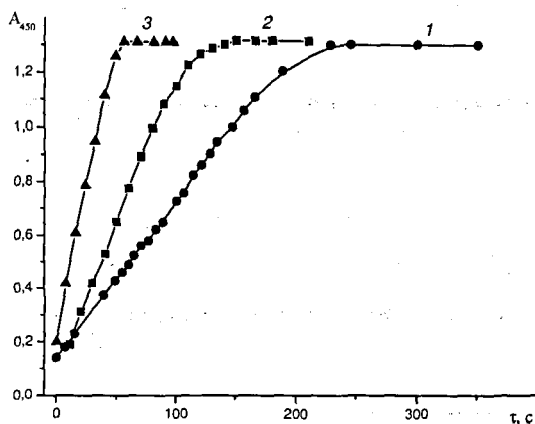


Рис. 4. Изменение оптической плотности при 450 нм во времени в процессе взаимодействия  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{TSPc})^{4-}$  с диоксидом тиомочевинны при различных pH,  $[\text{ДОТМ}] = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{TSPc})^{4-}] = 4.96 \cdot 10^{-5}$  моль/л, 298 К, pH: 9.4 (1), 10.9 (2), 13.0 (0.1 моль/л NaOH) (3)

составляет  $6 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ , а константа скорости восстановления фталоцианина кобальта (II), определенная делением наблюдаемой константы скорости нулевого порядка на концентрацию ДОТМ, в тех же условиях равна  $4.4 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . Следовательно, можно полагать, что разложение ДОТМ в растворе по реакции (6) является лимитирующей стадией процесса:  $\text{NH}_2\text{NHCSO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_2\text{H} + (\text{NH}_2)_2\text{CO}$  (6). Установлено, что  $\text{Co}^{\text{I}}(\text{TSPc})^{5-}$  не является конечным продуктом рассматриваемой реакции. Очевидно, далее протекает процесс восстановления макроцикла. Кинетику восстановления исследовали в условиях реакции псевдопервого порядка при избытке ДОТМ. Скорость реакции описывается уравнением  $r = k_{\text{набл}}[\text{Co}^{\text{I}}(\text{TSPc})^{5-}]$ . Определены активационные параметры скоростьопределяющей стадии данного процесса:  $\Delta H^\ddagger = 50 \pm 2 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta S^\ddagger = -160 \pm 10 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$ . Важно отметить, что кинетические характеристики практически не зависят от того, какие растворы диоксида тиомочевинны - свежеприготовленные или выдержанные используются в исследованиях, т.е. стадия разложения ДОТМ не является скоростьопределяющей. Установлено, что скорость реакции нелинейно зависит от концентрации ДОТМ или сульфоксилата. Линейная зависимость наблюдается в координатах  $1/k_{\text{набл}} - 1/[\text{ДОТМ}]$ . Следовательно, можно полагать, что скоростьопределяющей стадией является образование комплекса  $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{TSPc})^{5-}\text{SO}_2\text{H}]$ :  $\text{Co}^{\text{I}}(\text{TSPc})^{5-} + \text{SO}_2\text{H} \leftrightarrow [\text{Co}^{\text{I}}(\text{TSPc})^{5-}\text{SO}_2\text{H}] \rightarrow \text{продукты}$  (7). Определены константа равновесия образования промежуточного комплекса ( $114 \pm 9 \text{ л/моль}$ ) и константа скорости его распада ( $7 \pm 0.3$ )  $10^5 \text{ с}^{-1}$  при 298 К.

В параграфе 2.2.4 приведены результаты исследования кинетики взаимодействия тетрасульфотфалоцианина кобальта, восстановленного диоксидом тиомочевинны, с нитритом. Для кинетических измерений использовали изменение поглощения при длине волны 450 нм. Реакцию восстановления изучали в условиях псевдопервого порядка при избытке нитрита, который вводили в раствор восстановленной формы фталоцианина сразу после достижения максимальной оптической плотности на 450 нм, то есть до начала второй стадии восстановления металлокомплекса. Кинетические кривые имеют индукционный период, зависящий как от концентрации ДОТМ, так и нитрита и обусловленный редокс циклом  $\text{Co}^{\text{I}} \leftrightarrow \text{Co}^{\text{II}}$ . Данный цикл работает до тех пор, пока не израсходуется весь восстановитель. После этого протекает только окисление  $\text{Co}^{\text{I}}(\text{TSPc})^{5-}$

до  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{TSPc})^4$ , и уменьшение концентрации восстановленной формы во времени хорошо описывается экспоненциальным законом. В пользу данного утверждения свидетельствует тот факт, что, если индукционный период увеличивается с ростом концентрации ДОТМ, скорость убыли концентрации комплекса  $\text{Co}^{\text{I}}$  от  $[\text{ДОТМ}]$  не зависит. Аналогичные эффекты наблюдались в случае ГМС. Скорость реакции  $\text{Co}^{\text{I}}(\text{TSPc})^5$  с нитритом нелинейно зависит от концентрации нитрита. Линейная зависимость наблюдается в координатах  $1/k_{\text{набл}} - 1/[\text{NO}_2]$ . Следовательно, можно полагать, что, как и в случае, когда для получения  $\text{Co}^{\text{I}}(\text{TSPc})^5$  использовался гидроксиметансульфинат натрия, реакция  $\text{Co}^{\text{I}}(\text{TSPc})^5$  с нитритом описывается схемой Михаэлиса-Ментен. Из зависимости  $1/k_{\text{набл}}$  от  $1/[\text{NO}_2]$  определены значения  $k_2$  ( $9.1 \cdot 10^{-4} \pm 4 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ ) и  $K_1$  ( $367 \pm 30 \text{ л/моль}$ ) при 298 К. Обращает на себя внимание тот факт, что эти значения существенно отличаются от констант, полученных для случая, когда для синтеза  $\text{Co}^{\text{I}}(\text{TSPc})^5$  использовался ГМС. Одной из возможных причин этого может быть влияние продуктов разложения ГМС и/или ДОТМ. Известно, что при окислении гидроксиметансульфината образуется гидроксиметансульфонат, который в щелочной среде находится в равновесии с сульфитом и формальдегидом. Специальными опытами в настоящей работе показано, что все указанные вещества не влияют на реакцию  $\text{Co}^{\text{I}}(\text{TSPc})^5$  с нитритом. При разложении ДОТМ в слабощелочных средах (рН 10) образуются мочевина и цианамид. Установлено, что добавки мочевины не влияют на реакцию  $\text{Co}^{\text{I}}(\text{TSPc})^5$  с нитритом. Однако при введении цианамида наблюдается торможение реакции. Таким образом, наиболее вероятной причиной того, что реакция  $\text{Co}^{\text{I}}(\text{TSPc})^5$  (полученного восстановлением  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{TSPc})^4$  диоксидом тиомочевины) с нитритом протекает значительно медленнее, чем реакция с участием  $\text{Co}^{\text{I}}(\text{TSPc})^5$  (полученного восстановлением  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{TSPc})^4$  гидроксиметансульфинатом), является "отравление" комплекса металла цианамидом. Указанные результаты имеют значение для практики. Так, известно, что ДОТМ в смеси с солями или комплексами железа и пероксидом водорода используется для иницирования полимеризации различных виниловых мономеров. Полученные в данной работе результаты показывают, что продукты разложения диоксида тиомочевины могут оказывать существенное влияние на процессы с участием металлокомплексов.

Известно, что в щелочных растворах сульфоксидат медленно восстанавливает нитрит до оксида азота(I) и  $\text{N}_2$ . В присутствии  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{TSPc})^4$  происходят изменения в механизме реакции, что приводит к образованию другого продукта. В  $^{15}\text{N}$  ЯМР спектрах наблюдаются сигналы -283 и -381 ppm. Первый относится к координированному  $^{15}\text{NH}_3$ , второй - к свободному  $^{15}\text{NH}_3$ . Аммиак является также продуктом восстановления нитрита дигнионитом в присутствии  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{TSPc})^4$ , в ходе которого реализуется каталитический цикл  $\text{Co}^{\text{II}} \leftrightarrow \text{Co}^{\text{I}}$ . Таким образом, данные настоящей работы свидетельствуют об определяющем влиянии природы каталитического цикла на состав продуктов восстановления нитрита.

В параграфе 2.2.5 рассматривается влияние диоксида углерода на процесс восстановления металлофталоцианинов диоксидом тиомочевины. Эксперименты проводили в анаэробных условиях при рН 10.0 и 298 К. Реакцию восстановления изучали в условиях избытка карбоната. Установлено, что добавки карбоната натрия не влияют на скорость восстановления  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{TSPc})^4$ . Однако скорость реакции восстановления  $\text{Co}^{\text{I}}(\text{TSPc})^5$  с увеличением концентрации карбоната натрия в растворе снижается. Специальными опытами показано, что влияние карбоната не связано с изменением ионной силы раствора, поскольку введение соответствующих количеств сульфата калия

не влияло на скорость реакции восстановления  $\text{Co}^{\text{I}}(\text{TSPc})^5$ . На основании полученных данных можно полагать, что диоксид углерода не реагирует с исходным комплексом  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{TSPc})^4$  и первичным продуктом его восстановления -  $\text{Co}^{\text{I}}(\text{TSPc})^5$ . В то же время диоксид углерода оказывает влияние на дальнейшее восстановление  $\text{Co}^{\text{I}}(\text{TSPc})^5$ . Вероятно, образующийся анион-радикал взаимодействует с  $\text{CO}_2$ , выполняя роль катализатора в реакции восстановления диоксида углерода диоксидом тиомочевины. Установлено также, что диоксид углерода не реагирует с исходным комплексом  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TSPc})^3$ , с первичным продуктом восстановления  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TSPc})^4$ , а также с  $\text{Fe}^{\text{I}}(\text{TSPc})^5$ . В то же время диоксид углерода оказывает влияние на дальнейшее восстановление  $\text{Fe}^{\text{I}}(\text{TSPc})^5$  (на все указанные процессы могут, как показано выше, влиять продукты разложения ДОТМ в слабощелочных средах, однако в данном случае важно сопоставление скоростей реакции *без и с* добавками карбоната *в одинаковых условиях*). Результаты настоящей работы показывают, что при изучении кинетики редокс процессов с участием металлофталоцианинов, особенно с использованием электрохимических методов или сильных восстановителей, необходимо учитывать возможное присутствие диоксида углерода (карбонатов) в растворе. Это тем более важно, что диоксид тиомочевины часто используется в смеси с карбонатом.

В параграфе 2.2.6 обсуждаются результаты исследований взаимодействия кобаламина с дитионитом, диоксидом тиомочевины и сульфоксилатом в сильнощелочных средах. Предварительно с использованием аскорбата был получен пятикоординационный кобаламин  $\text{Cbl}(\text{II}) (\text{V}_{12})$  (рис.5). Известно, что в водных растворах  $\text{Cbl}(\text{III})$  существует в аква ( $\text{H}_2\text{OСbl}^+$ ) и гидроксоформах ( $\text{pK}_a(\text{H}_2\text{OСbl}^+) = 7.76 \pm 0.02$  при 25 °С).  $\text{HOCbl}$  не участвует в реакциях замещения, поэтому даже в щелочных растворах реакционноспособной формой является  $\text{H}_2\text{OСbl}^+$ .

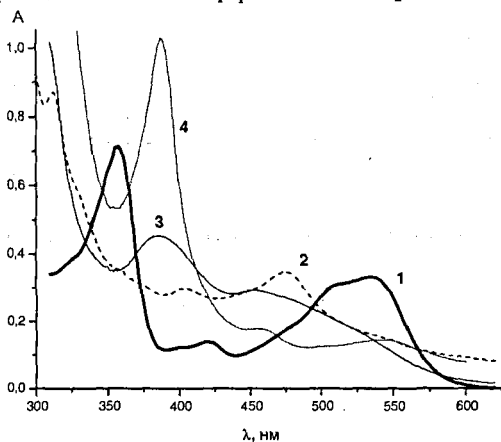


Рис. 5. Электронные спектры различных форм кобаламина: 1 -  $\text{HOCbl}(\text{III}) (\text{V}_{12a})$ , 2 -  $\text{V}_{12b}$  (получен восстановлением аскорбатом), 3 -  $\text{V}_{12c-s}$  (получен восстановлением дитионитом, диоксидом тиомочевины или сульфоксилатом), 4 -  $\text{V}_{12s}$  (получен восстановлением диоксидом тиомочевины или сульфоксилатом);  $[\text{Cbl}] = 4.0 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $\text{pH} 13$  (0.1 М КОН),  $[\text{Red}] = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л, анаэробные условия.

В отличие от восстановления  $\text{Cbl}(\text{III})$  аскорбатом, при использовании дитионита натрия, диоксида тиомочевины и сульфоксилата (для его получения используются выдержанные растворы ДОТМ в 0.1 моль/л NaOH) наблюдаются иные спектральные изменения (рис. 5) – фиксируется образование отличной от  $\text{V}_{12}$ , восстановленной формы кобаламина, обозначенной нами  $\text{V}_{12c-s}$ . С целью выявления структуры формы  $\text{V}_{12c-s}$  был получен спектр ЭПР восстановленной формы кобаламина в условиях, аналогичных

используемым в спектрофотометрических экспериментах для получения формы  $V_{12r-s}$  (за исключением концентраций – метод ЭПР предполагает использование более концентрированных растворов). Был записан также спектр ЭПР кобаламина, восстановленного аскорбатом. Важно подчеркнуть, что в обоих случаях были получены практически идентичные спектры. Причины различий данных спектрофотометрии и ЭПР будут рассмотрены ниже.

Одной из причин различий в строении комплексов  $V_{12r}$  и  $V_{12r-s}$  может быть участие в образовании последнего продуктов окисления или разложения дитионита, диоксида тиомочевины или сульфоксилата, в частности, сульфита. Установлено, однако, что добавки сульфита, а также единственного азотсодержащего продукта разложения ДОТМ в сильнощелочных средах – мочевины - не влияют на кинетику восстановления  $Cbl(III)$  дитионитом и диоксидом тиомочевины (сульфоксилатом). Установлено, что скорость образования  $Cbl(II)$  в процессе восстановления  $Cbl(III)$  дитионитом линейно зависит от  $[S_2O_4^{2-}]^{0.5}$ . Следовательно, наблюдаемая константа скорости редокс процесса связана с концентрацией дитионита следующим соотношением:  $k_{набл1} = k_1 K^{0.5} [S_2O_4^{2-}]^{0.5}$  (8), где  $k_1$  есть константа скорости второго порядка реакции  $SO_2^-$  и  $Cbl(III)$ , а  $K$  - константа равновесия реакции (9) ( $1.4 \cdot 10^{-9}$  моль/л при  $25^\circ C$ ):  $S_2O_4^{2-} \leftrightarrow 2SO_2^-$  (9)

Используя значения  $k_{набл1}$  и  $K$ , из зависимости  $k_{набл1}$  от  $[S_2O_4^{2-}]^{0.5}$  можно найти величину  $k_1$  ( $1455 \pm 46$  л моль $^{-1}$ с $^{-1}$  при  $25^\circ C$ ). Активационные параметры реакции  $SO_2^-$  и  $Cbl(III)$  рассчитаны не были, поскольку имеющиеся данные о температурной зависимости  $K$  очень противоречивы. Установлено, что скорость реакции дитионита и  $Cbl(III)$  в сильнощелочных средах практически не зависит от pH, однако при  $pH < 11$  возрастает при увеличении кислотности, что, очевидно, объясняется увеличением концентрации аквакобаламина в растворе.

Скорость и характер реакции  $Cbl(III)$  с ДОТМ сильно зависит от pH. В кислых средах при восстановлении диоксидом тиомочевины образуется  $V_{12r}$ . Интересно, что скорость процесса взаимодействия  $Cbl(III)$  с диоксидом тиомочевины в кислых средах увеличивается при увеличении времени предварительной выдержки раствора ДОТМ. Показано, что причиной этого является образование в водных растворах формамидинсульфиновой кислоты  $NH_2NHCSO_2H$ .

Первым продуктом восстановления кобаламина диоксидом тиомочевины и сульфоксилатом в сильнощелочных средах, как и в случае дитионита, является  $V_{12r-s}$ , однако восстановление сульфоксилатом протекает намного быстрее, чем дитионитом. Важнейшим различием процессов восстановления диоксидом тиомочевины (сульфоксилатом) и дитионитом в сильнощелочных средах является то, что в случае ДОТМ (сульфоксилата) процесс не заканчивается образованием  $V_{12r-s}$  – конечный, не изменяющийся более спектр, согласно данным литературы, отвечает  $Cbl(I)$  ( $V_{12s}$ ).

Установлено, что в щелочных средах ( $pH > 10$ ) скоростьопределяющей стадией процесса восстановления кобаламина свежеприготовленными растворами ДОТМ является распад диоксида тиомочевины с образованием сульфоксилата (реакция 6): наблюдаемая скорость редокс процесса практически равна скорости разложения ДОТМ – так, при  $pH 13$  константы скорости этих реакций равны  $6.0 \cdot 10^{-4}$  и  $5.8 \cdot 10^{-4}$  с $^{-1}$ , соответственно.

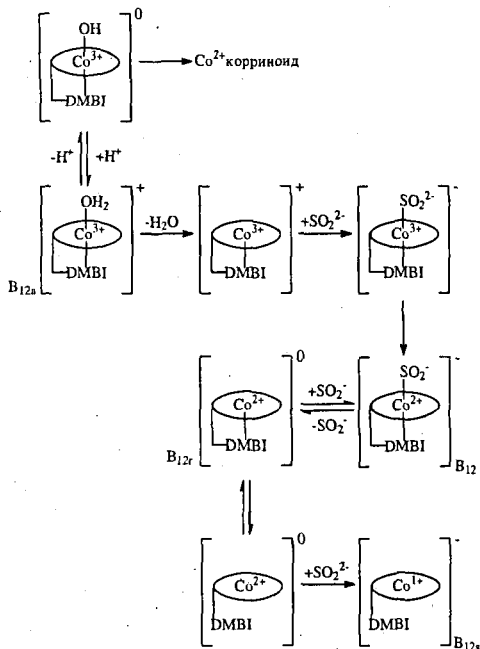
Установлено, что реакция восстановления  $V_{12a}$  и  $V_{12r-s}$  сульфоксилатом является реакцией первого порядка по концентрациям окислителя и восстановителя, причем

первый процесс протекает намного быстрее, чем второй (это дает возможность исследовать указанные последовательные реакции раздельно). В табл.2 представлены активационные параметры процессов образования и восстановления  $V_{12r-s}$ . Из таблицы видно, что оба процесса характеризуются отрицательными значениями энтропии активации и активационного объема, причем их абсолютные значения для второго процесса намного больше.

Таблица 2.  
Активационные параметры процессов образования  $V_{12r-s}$  и его восстановления  
сульфоксилатом

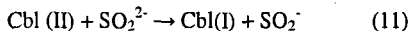
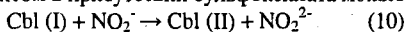
Реакция	$\Delta H^\ddagger$ , кДж/моль	$\Delta S^\ddagger$ , Дж/моль К	$\Delta V^\ddagger$ , см <sup>3</sup> ·л моль <sup>-1</sup>
$V_{12a} \rightarrow V_{12r-s}$	$42 \pm 2$	$-41 \pm 2$	$-3,1 \pm 0,2$
$V_{12r-s} \rightarrow V_{12s}$	$37 \pm 2$	$-114 \pm 3$	$-9,8 \pm 0,2$

С учетом полученных в настоящей работе и литературных данных можно предложить схему процесса восстановления кобаламина сульфоксилатом. Рассмотрим предлагаемую схему. Прежде всего необходимо ответить на вопрос, каково строение обнаруженной в настоящей работе формы  $V_{12r-s}$ . Поскольку спектры этого соединения, полученного при использовании дитионита и диоксида тиомочевины (сульфоксилата), абсолютно одинаковы, можно полагать, что в состав этого корринового комплекса входит одна и та же частица. Единственным возможным кандидатом на эту роль является анион-радикал  $SO_2^-$  - он является активной восстанавливающей частицей в процессах с участием дитионита и образуется при одноэлектронном окислении сульфоксилата. По-видимому,  $V_{12r-s}$  является шестикоординационным комплексом кобаламина Co(II). Однако спектр ЭПР продукта, полученного при восстановлении кобаламина сульфоксилатом, соответствует другому продукту -  $V_{12r}$ . Очевидно, при восстановлении кобаламина сульфоксилатом в растворе на первой стадии процесса образуются обе формы, находящиеся в равновесии. Специальными опытами нами показано, что форма  $V_{12r-s}$  может быть получена при добавлении дитионита к раствору  $V_{12r}$  (эта форма была предварительно синтезирована с использованием аскорбата. Поскольку при регистрации спектров ЭПР используются концентрированные растворы кобаламина, удается получить сигнал формы  $V_{12r}$ . Спектрофотометрическим методом фиксируется форма  $V_{12r-s}$ , концентрация которой в растворе, по-видимому, больше, чем  $V_{12r}$ . Кроме того, предварительным условием внешнесферного переноса является образование четырехкоординационного комплекса Co(II). Таким образом, данные настоящей работы позволили дополнить и уточнить схему восстановления кобаламина. Так, ранее предполагалось, что Cbl(II) не образует устойчивые шестикоординационные комплексы. Наши результаты свидетельствуют об обратном. Данные о кинетике получения Cbl(I) в литературе отсутствуют вообще. В настоящей работе впервые получены кинетические характеристики восстановления Cbl(II) до Cbl(I).



Внутримолекулярный перенос электрона от  $\text{SO}_2^-$  к  $\text{Co}^{2+}$ , как показывают наши данные, в силу термодинамических причин (потенциал  $\text{SO}_2^-$  недостаточно отрицателен) осуществиться не может, поэтому комплекс  $\text{B}_{12r-s}$  является конечным продуктом восстановления  $\text{Cbl(III)}$  дитионитом. В случае сульфосилата процесс восстановления продолжается далее. Согласно данным Брунолда и сотр.,  $\text{Cbl(I)}$  может образовывать только четырехкоординационные комплексы. Следовательно, внутримолекулярный перенос электрона от  $\text{SO}_2^{2-}$  ( $\text{SO}_2\text{H}$ ) невозможен, т.к. для его осуществления необходим пятикоординационный комплекс.

В параграфе 2.2.7 рассматриваются результаты исследований взаимодействия восстановленных форм кобаламина с нитритом, оксидом азота (II) и нитратом. Наличие на кинетических кривых индукционного периода обусловлено редокс циклом, в котором различные формы кобаламина попеременно окисляются и восстанавливаются. Следовательно, можно полагать, что кобаламин катализирует реакцию сульфосилата с нитритом. Установлено, что значения констант скорости реакции  $\text{Cbl(II)}$  и сульфосилата, полученные из непосредственных исследований кинетики этой реакции, а также реакции окисления  $\text{Cbl(I)}$  нитритом в присутствии сульфосилата, близки – при  $35^\circ\text{C}$  и  $[\text{SO}_2^{2-}] = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л  $k = 5.0 \cdot 10^3$  и  $3.8 \cdot 10^3$  с $^{-1}$ , соответственно. Весьма близки также энтропии активации восстановления  $\text{Cbl(II)}$ , полученные из двух серий экспериментов ( $-114 \pm 3$  и  $-115 \pm 3$  Дж/моль К, соответственно). Реакция окисления  $\text{Cbl(I)}$  нитритом характеризуется еще более отрицательным значением энтропии активации ( $-184 \pm 5$  Дж/моль К). На основании полученных экспериментальных данных схему взаимодействия  $\text{Cbl(I)}$  с нитритом в присутствии сульфосилата можно представить следующим образом:



Гидронитрит-радикал  $\text{NO}_2^{2-}$  - продукт реакции  $e_{aq}^-$  с нитритом в водных растворах – быстро разлагается с образованием  $\text{NO}$ :  $\text{NO}_2^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO} + 2\text{OH}^-$  (12).

Методом ЯМР  $\text{N}^{15}$  показано, что основным продуктом каталитического восстановления нитрита является аммиак и  $\text{N}_2\text{O}$ .

Оксид азота (II) с очень высокими скоростями реагирует с  $\text{Cbl(I)}$ ,  $\text{SO}_2^{2-}$ ,  $\text{SO}_2^-$ . Однако суммарное влияние  $\text{NO}$  на кинетику убыли  $\text{Cbl(I)}$  невелико – об этом свидетельствует четкая экспоненциальная зависимость  $[\text{Cbl(I)}] - \text{время}$ .  $\text{Cbl(I)}$

взаимодействует также с нитратом. Процесс характеризуется большими индукционными периодами и протекает только при больших избытках нитрата. Полученный на первой стадии окисления  $\text{Co(II)}$ , как и в случае нитрита, затем медленно переходит в  $\text{Co(III)}$ .

В заключение отметим, что лигандное окружение в комплексах металлов с тетрапирролами оказывает очень существенное влияние не только на скорости, но и на характер редокс реакций. Так, в случае тетрасульфоталозианинов в реакцию с нитритом вступает только комплекс  $\text{Co(I)}$ . В случае же корринового комплекса (кобаламина) с нитритом реагирует не только комплекс  $\text{Co(I)}$ , но и  $\text{Co(II)}$ . Следовательно, можно полагать, что кобаламины являются более эффективными катализаторами, чем комплексы фталозианинов. Возможность реализации двух каталитических циклов ( $\text{Co(II)} - \text{Co(I)}$  и  $\text{Co(III)} - \text{Co(II)}$ ) объясняет указанный выше сложный состав продуктов восстановления нитрита (в случае тетрасульфоталозианина реализуется только один цикл  $-\text{Co(II)} - \text{Co(I)}$ , единственным продуктом реакции является аммиак).

### ВЫВОДЫ

1. Установлено, что тетрасульфоталозианины кобальта и железа, а также гидроксокобаламин катализируют реакцию нитрита с диоксидом тиомочевны и гидроксиметансульфинатом натрия в щелочных средах; каталитический цикл включает две стадии - восстановление металлокомплекса и взаимодействие восстановленного комплекса с нитритом. Показано, что основным продуктом реакции, катализируемой комплексами кобальта, является аммиак.
2. Изучена кинетика отдельных стадий каталитического процесса: восстановления тетрасульфоталозианинов кобальта и железа диоксидом тиомочевны и гидроксиметансульфинатом и реакций восстановленных форм металлофталозианинов с нитритом, определены кинетические и активационные параметры реакций в щелочных водных растворах. Показано, что промежуточным продуктом реакции является комплекс металлофталозианин-восстановитель и восстановленный металлофталозианин-нитрит.
3. Показано, что добавки карбоната оказывают тормозящее действие на процессы восстановления диоксидом тиомочевны, обусловленное взаимодействием высоковосстановленных форм металлофталозианинов с диоксидом углерода.
4. Изучена кинетика процессов восстановления гидроксокобаламина дитионитом натрия, диоксидом тиомочевны и сульфоксилатом в щелочных водных растворах. Определены кинетические и активационные параметры отдельных стадий процесса. Показано, что, в отличие от дитионита, использование диоксида тиомочевны и сульфоксилата дает возможность получить высоковосстановленную форму кобаламина - кобаламин (I). Установлено, что в ходе процесса восстановления образуется устойчивый шестикоординационный комплекс кобаламина (II).
5. Установлено, что гидроксокобаламин катализирует реакцию нитрита с диоксидом тиомочевны и сульфоксилатом. Определен состав продуктов реакции. Показано, что, в отличие от тетрасульфоталозианина кобальта, в реакцию с нитритом вступает не только комплекс кобальта (I), но и кобальта (II). Определены кинетические и активационные параметры реакции кобаламина  $\text{Co(I)}$  с нитритом.



**Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:**

1. Погорелова А.С. Тетрасульфоталоцианинат кобальта – катализатор восстановления нитрита диоксидом тиомочевины/ А.С.Погорелова, С.В.Макаров, Е.С.Агеева, Р. Силаги-Думитреску // Журн. физ. химии. - 2009.- Т. 83.- Вып. 12. - С. 2250-2254.
2. Власова Е.А. Восстановление нитрита гидроксиметансульфинатом натрия в присутствии тетрасульфоталоцианинов кобальта и железа/ Е.А.Власова, А.С.Макарова, С.В.Макаров, Е.С.Агеева // Изв. Вузов. Химия и хим. технология/ - 2010 - Т.53. - вып. 5 - С.75-79.
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: International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines -5. Moscow. - 2008. - P. 512.
4. Агеева Е.С. Тетрасульфоталоцианинат кобальта – катализатор восстановления нитрита диоксидом тиомочевины/ Е.С.Агеева, А.С.Погорелова, С.В.Макаров // Тез. докл. Межд. Чугаевская конференция по координационной химии, С.-Петербург. - 2009. - С. 542.
5. Плешанова Н.Н. Восстановление нитрита гидроксиметансульфинатом натрия в присутствии тетрасульфоталоцианинов/ Н.Н.Плешанова, Е.С. Агеева //Тез. докл. ДНИ НАУКИ-2009 «Фундаментальные науки - специалисту нового века», Иваново. - 2009. - С. 123.
6. Сальников Д.С. Кобаламин- катализатор восстановления нитрита и нитрата / Д.С. Сальников, Е.С. Агеева, С.В. Макаров // Тез. докл.VIII Школа-конференция молодых ученых стран СНГ по химии порфиринов и родственных соединений, Гагра, Абхазия. -- 2009. - С.47.
7. Сальников Д.С. Кинетика и механизм восстановления кобаламина дитионитом и сульфоксилатом/ Д.С.Сальников, С.В.Макаров, Е.С.Агеева//Тез. докл. 2-я межд. молодежная школа-конференция «Физическая химия краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов», Туапсе. - 2010. - С.30.

Подписано в печать 04.10.2010 Формат 60x84 1/16. Бумага писчая.  
Усл.печ.л.1,00.Уч.-изд.л.2,58.Тираж 80 экз.Заказ 6163

Изготовлено по технологии и на оборудовании фирмы DUPLO  
ООО «Ивпринтсервис»  
г. Иваново, ул. Степанова, 17, тел.: (4932) 41-00-33 (доб.106)