

## Реакция $\mu$ -нитридодимерного фталоцианината железа(IV) с перекисью дикумола

С. В. Зайцева,<sup>a@</sup> О. Р. Симонова,<sup>a</sup> С. А. Зданович,<sup>a</sup> Е. В. Кудрик,<sup>b</sup>  
О. И. Койфман<sup>a,b</sup>

Посвящается академику РАН Олегу Николаевичу Чупахину по случаю его 80-летнего юбилея

<sup>a</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, 153045 Иваново, Россия

<sup>b</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000 Иваново, Россия

@E-mail: svz@isc-ras.ru

*Спектрофотометрически изучена реакция стабильного  $\mu$ -нитридодимерного тетра-4-tert-бутил-фталоцианината железа(IV) с перекисью дикумола. Получены кинетические характеристики и предложен механизм данного процесса. Показано, что реакция  $\mu$ -нитридодимерного фталоцианината железа(IV) с перекисью дикумола проходит через стадию координации органического субстрата с последующим одноэлектронным окислением координированным субстратом. Продуктом реакции одноэлектронного окисления является катион-радикал  $\mu$ -нитридодимерного фталоцианината железа(IV). Окисленная форма легко восстанавливается до  $Fe^{+3.5}$  в присутствии имидазола.*

**Ключевые слова:** Фталоцианин, комплекс, железо, пероксид, окисление.

## Reaction of $\mu$ -Nitrido Diiron(IV) Phthalocyanine with Dicumyl Peroxide

Svetlana V. Zaitseva,<sup>a@</sup> Olga R. Simonova,<sup>a</sup> Sergei A. Zdanovich,<sup>a</sup> Evgeniy V. Kudrik,<sup>b</sup>  
and Oscar I. Koifman<sup>a,b</sup>

Dedicated to Academician Oleg N. Chupakhin on the occasion of his 80<sup>th</sup> Birthday

<sup>a</sup>G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of Russian Academy of Sciences, 153045 Ivanovo, Russia

<sup>b</sup>Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 153000 Ivanovo, Russia

@Corresponding author E-mail: svz@isc-ras.ru

*The reaction of stable  $\mu$ -nitrido diiron(IV) tetra-4-tert-butylphthalocyanine with dicumyl peroxide was under study. Kinetic characteristics were obtained and the mechanism of this process was proposed. It is shown, that the reaction of  $\mu$ -nitrido diiron(IV) tetra-tert-butylphthalocyanine with dicumyl peroxide passes through the stage of peroxide coordination with following one-electron oxidation by coordinated substrate. One-electron oxidation reaction product was the cation-radical of  $\mu$ -nitrido diiron(IV) tetra-4-tert-butylphthalocyanine. The oxidized form is easily reduced to  $Fe^{+3.5}$  at imidazole presence.*

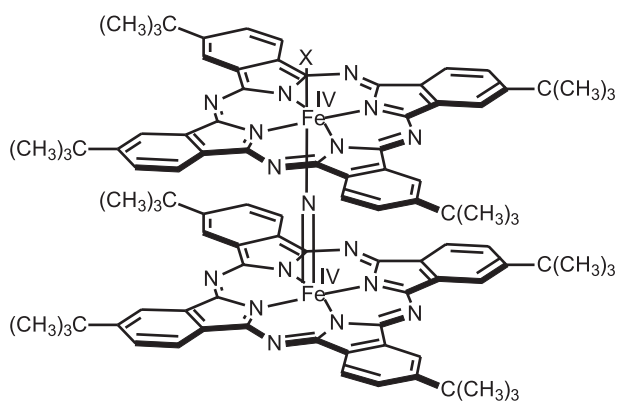
**Keywords:** Phthalocyanine, complex, iron, peroxide, oxidation.

## Введение

Использование биядерных тетрапиррольных макроциклических комплексов в качестве катализаторов окислительно-восстановительных процессов является одним из перспективных направлений каталитической химии. До недавнего времени такие димерные комплексы, по сравнению с мономерными, считались каталитически инертными и игнорировались как катализаторы. В настоящее время известно большое количество работ, где показано, что  $\mu$ -оксодимерные комплексы фталоцианинатов железа демонстрируют превосходные каталитические свойства в селективном окислении ароматических соединений и спиртов.<sup>[1-5]</sup> Считается, что как моноядерные, так и биядерные комплексы железа активируют некоторые окислители, (перекись водорода, органические пероксиды, йодобензол, соединения, содержащие высоковалентный йод, и т.д.), с образованием высоковалентных оксо-форм, характеризующихся высокой каталитической активностью.<sup>[6,7]</sup> Однако остается проблемой низкая устойчивость  $\mu$ -оксодимерных комплексов.

В поисках стабильных биядерных структур, особый интерес вызывают *N*-мостиковые димерные макрогетероциклические комплексы железа. Следует отметить, что до недавнего времени  $\mu$ -нитриодимерные порфириновые, фталоцианиновые и смешанолигандные системы, практически не рассматривались в качестве катализаторов редокс процессов. Исследования, проведенные в последнее время, свидетельствуют о значимых каталитических свойствах стабильного  $\mu$ -нитриодимерного фталоцианината железа в реакциях окисления алифатических и ароматических углеводородов.<sup>[2,6,8-12]</sup> Каталитическая активность *N*-мостиковых структур во многом обусловлена стабилизацией активных частиц, образующихся при взаимодействии  $\mu$ -нитриодимерных комплексов с окислителями, а также высокой устойчивостью указанных соединений в условиях каталитической реакции.

Для лучшего понимания механизмов окисления в биологических системах и технических процессах остается актуальным изучение структурных особенностей и свойств  $\mu$ -нитриодимерных макроциклических соединений в редокс превращениях.



**Рисунок 1.** Структура  $\mu$ -нитриодимерного тетра-4-*трет*-бутилфталоцианината железа(IV) ( $[(Fe^{IV}Pc)_2N^+]X^-$ ).

С этой целью исследовано взаимодействие  $\mu$ -нитриодимерного тетра-4-*трет*-бутилфталоцианината железа(IV) с перекисью дикумола в бензоле при 295 К.

## Экспериментальная часть

$\mu$ -Нитриодимерный тетра-4-*трет*-бутилфталоцианинат железа(IV) получали по известной методике.<sup>[13]</sup> ЭСП (бензол)  $\lambda_{max}$  нм (lg $\epsilon$ ): 680 (4.21), 645 (4.90), 540 (4.63), 343 (4.92).

ЭПР-спектры были получены на спектрометре Bruker ESP 300E. ЭСП регистрировали на приборе Cary 50 при T = 295 К.

В работе была использована перекись дикумола 98 % производства "Sigma-Aldrich".

Методики получения кинетических параметров исследуемой реакции и оптимизации величин  $k_p$ ,  $k_{зф}$  подробно изложены в работе.<sup>[14]</sup> Эксперимент проводился при 295 К в осушенном бензоле при постоянной концентрации димерного комплекса и различных концентрациях перекиси дикумола. Эффективные константы скорости ( $k_{зф}$ ) определяли по изменению оптической плотности раствора на рабочих длинах волн  $\lambda = 626-642$  нм, через определенные промежутки времени по уравнению формально первого порядка (1) при условии избытка перекиси дикумола:

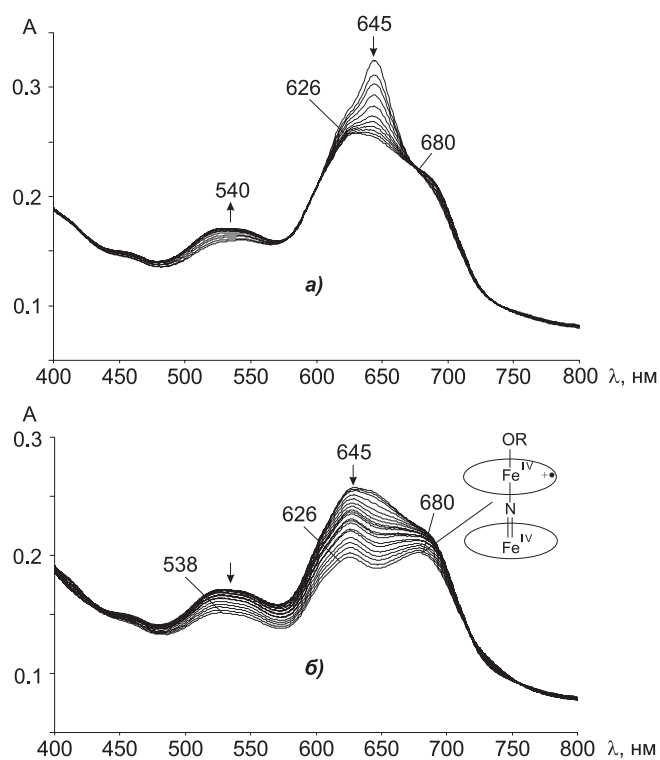
$$k_{зф} = 1/\tau \cdot \ln(c_0/c_t) \quad (1)$$

Здесь  $c_0$ ,  $c_t$  – концентрации  $\mu$ -нитриодимерного фталоцианината железа в моменты времени 0 и  $t$ .

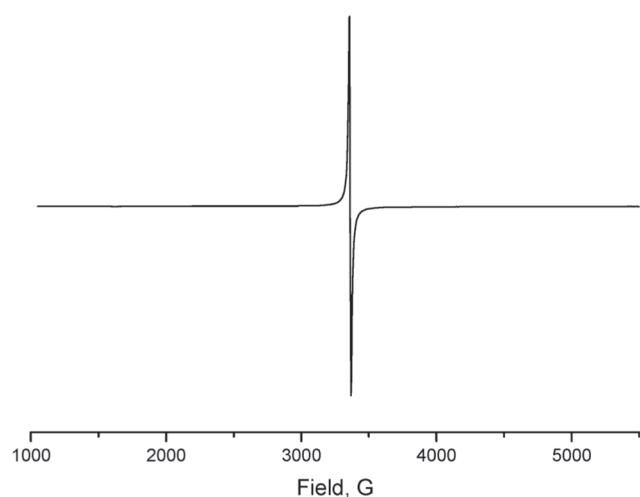
## Результаты и обсуждение

Реакция  $(Fe^{IV}Pc)_2N^+$  (Рисунок 1) с перекисью дикумола (ROOR) характеризуется двумя наборами спектральных изменений с четко выраженными изобесчеческими точками (Рисунок 2). Это свидетельствует о том, что имеют место две последовательные реакции. Первая серия спектральных изменений электронного спектра поглощения комплекса заключается в гипсохромном смещении и уменьшении интенсивности *Q* полосы 645 нм до 626 нм (Рисунок 2а). Такого рода изменения говорят о координации субстрата на атоме металла макроциклического комплекса.<sup>[12,15-18]</sup>

В ходе второй последовательной реакции наблюдается возникновение широкой полосы 680 нм и гипсохромное смещение полосы 540 нм на 2 нм (Рисунок 2б). ЭСП образующегося, в результате этой реакции, комплекса характерен для димерных фталоцианинатов металлов, имеющих катион-радикал на макроциклическом лиганде.<sup>[19]</sup> Наличие катион-радикальной формы  $\mu$ -нитриодимерного фталоцианината железа(IV) подтверждается ЭПР-спектроскопией. В ЭПР-спектре комплекса обнаруживается единичный узкий сигнал с *g*-фактором 2.003, близким к *g*-фактору свободного электрона (Рисунок 3). Димерные комплексы железа могут показывать широкие неразрешенные сигналы с  $g = 2.0$ ,<sup>[20]</sup> однако именно узкий сигнал, близкий по форме и положению к сигналу свободного электрона может быть отнесен к делокализованному электрону на  $\pi$ -системе фталоцианинового макроцикла.<sup>[21]</sup> Подобный сигнал наблюдался для фталоцианинового катион-радикала, полученного электрохимическим окислением фталоцианината лития.<sup>[22]</sup>

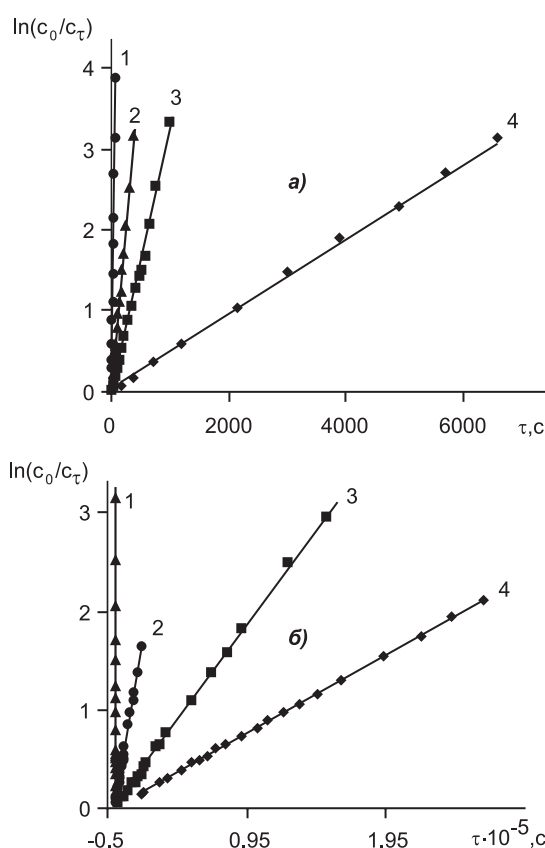


**Рисунок 2.** Изменение ЭСП  $\mu$ -нитридодимерного тетра-4-*трет*-бутилфталоцианината железа(IV) в ходе реакции с перекисью дикумола ( $[\text{ROOR}] = 2.3 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $[(\text{PcFe}^{\text{IV}})_2\text{N}^+] = 1.18 \cdot 10^{-5}$  моль/л); а) стадия координации пероксида  $\tau = 0-7$  мин., б) стадия образования катион-радикала  $(\text{PcFe}^{\text{IV}})_2\text{N}^+$   $\tau = 7-155$  мин.



**Рисунок 3.** ЭПР-спектр катион-радикала  $\mu$ -нитридодимерного тетра-4-*трет*-бутилфталоцианината железа(IV) при 120 К.

Образование донорно-акцепторного пероксокомплекса, а затем и катион-радикала  $\mu$ -нитридодимерного фталоцианината железа(IV) (через гомолитический разрыв связи O-O в пероксо-комплексе) проходит во времени, что позволяет нам получить кинетические характеристики этих последовательных реакций. Линейный вид зависимости концентрации комплекса от времени в координатах  $\ln(c_0/c_\tau)$  от  $f(\tau)$  и удовлетворительное постоянство значений  $k_{\text{эф}}$  (Рисунок 4, Таблица 1)



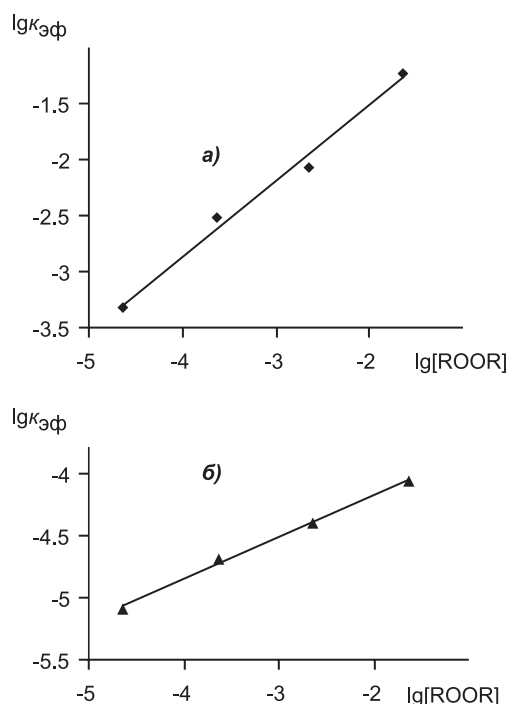
**Рисунок 4.** Зависимость  $\ln(c_0/c_\tau)$  от  $\tau$  при 298 К ( $[(\text{PcFe}^{\text{IV}})_2\text{N}^+] = 1.18 \cdot 10^{-5}$  моль/л): а) стадия координации пероксида  $[\text{ROOR}] = 2.3 \cdot 10^{-2}$  моль/л (1),  $2.3 \cdot 10^{-3}$  моль/л (2),  $2.3 \cdot 10^{-4}$  моль/л (3),  $2.3 \cdot 10^{-5}$  моль/л (4); б) стадия образования катион-радикала  $(\text{PcFe}^{\text{IV}})_2\text{N}^+$   $[\text{ROOR}] = 2.3 \cdot 10^{-2}$  моль/л (1),  $2.3 \cdot 10^{-3}$  моль/л (2),  $2.3 \cdot 10^{-4}$  моль/л (3),  $2.3 \cdot 10^{-5}$  моль/л (4).

**Таблица 1.** Кинетические параметры реакции  $\mu$ -нитридо-димерного фталоцианината железа(IV) с перекисью дикумола в бензоле при 298 К.

$[\text{ROOR}] \cdot 10^3$ , моль/л	$k_{\text{эф}} \cdot 10^3$ , с <sup>-1</sup>
$[(\text{PcFe}^{\text{IV}})_2\text{N}^+] = 1.18 \cdot 10^{-5}$ моль/л	
23.0	59.13
2.3	8.65
0.23	3.06
0.023	0.47
$k_1 = 6.87 \cdot 10^{-1}$ с <sup>-1</sup> моль <sup>-1</sup> л <sup>1</sup>	
23.0	8.60
2.3	3.97
0.23	2.04
0.023	0.80
$k_2 = 3.2 \cdot 10^{-4}$ с <sup>-1</sup> моль <sup>-1</sup> л <sup>1</sup>	
$[\text{Im}] \cdot 10^3$ , моль/л	$k_{\text{эф}} \cdot 10^4$ , с <sup>-1</sup>
$[(\text{PcFe}^{\text{IV}})_2\text{N}^+] = 1.18 \cdot 10^{-5}$ моль/л $[\text{ROOR}] = 2.3 \cdot 10^{-4}$ моль/л	
4.5	4.15
2.5	2.45
1.0	1.53
$k^* = 12.58 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{л}^1$	

\*значение константы скорости реакции восстановления катион-радикала  $\mu$ -нитридодимерного фталоцианината железа(IV) имидазолом при 298 К.

доказывает, что обе реакции идут в условиях первого порядка по димерному фталоцианинату железа(IV). Эффективные константы скорости первого порядка  $k_{эф}$  увеличиваются прямо пропорционально росту концентрации пероксида (Рисунок 5).



**Рисунок 5.** Зависимость эффективной константы скорости реакции от концентрации перекиси дикумола: а) для стадии координации пероксида, б) для стадии образования катион-радикала  $(Pc^{IV}Fe)_2N^+$ .

Из линейной зависимости (Рисунок 5):

$$\lg k_{эф} = \lg k_v + n \cdot \lg [ROOR] \quad (2)$$

определены порядок по пероксиду ( $n=1$  и  $0$  для первой и второй реакций соответственно) и константы скорости прямых реакций (Таблица 1). С учетом порядков по реагентам можно записать экспериментальное уравнение скорости процесса взаимодействия  $\mu$ -нитридодимерного фталоцианината железа(IV) с перекисью дикумола:

$$-d[(Fe^{IV}Pc)_2N^+]/d\tau = k_v [(Fe^{IV}Pc)_2N^+][ROOR] \quad (3)$$

Первая медленная реакция протекает быстрее второй медленной на 3 порядка, что и позволило получить четкое спектральное проявление обеих последовательных реакций, с сохранением изобестических точек. На основании спектральных изменений и полученных кинетических характеристик теоретическая схема исследуемого процесса представляет собой квазиравновесие:



$$k_2 \ll k_1, \text{ прямой реакции}$$

Уравнение скорости для каждой прямой реакции теоретической схемы имеет вид:

$$-d[(Fe^{IV}Pc)_2N^+]/d\tau = k_1 [(Fe^{IV}Pc)_2N^+][ROOR] \quad (6)$$

$$-d[(ROOR)(Fe^{IV}Pc)_2N^+]/d\tau = k_2 [(ROOR)(Fe^{IV}Pc)_2N^+] \quad (7)$$

Выразим концентрацию комплекса  $(ROOR)(Fe^{IV}Pc)_2N^+$ , через константу равновесия и концентрации реагирующих веществ из уравнения (4):

$$[(ROOR)(Fe^{IV}Pc)_2N^+] = K_p \cdot [(Fe^{IV}Pc)_2N^+][ROOR] \quad (8)$$

Подставляем выражение (8) в уравнение (7) и получаем окончательное уравнение скорости по лимитирующей реакции:

$$-d[(ROOR)(Fe^{IV}Pc)_2N^+]/d\tau = k_2 K_p \cdot [(Fe^{IV}Pc)_2N^+][ROOR] \quad (9)$$

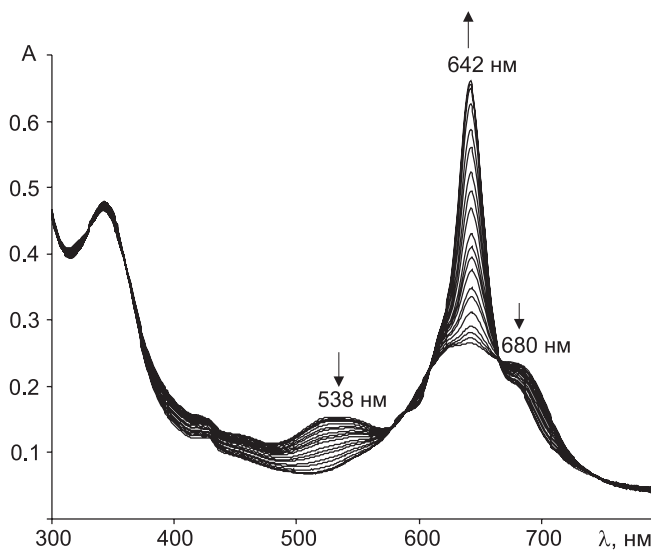
Полученное уравнение скорости для лимитирующей реакции теоретической схемы процесса (4, 5) совпадает с экспериментально полученным уравнением скорости (2), где  $k_v = k_2 K_p$  и подтверждает установленные порядки по реагентам.

Суммируя уравнения (4) и (5) получаем общую реакцию  $\mu$ -нитридодимерного фталоцианината железа(IV) с перекисью дикумола:



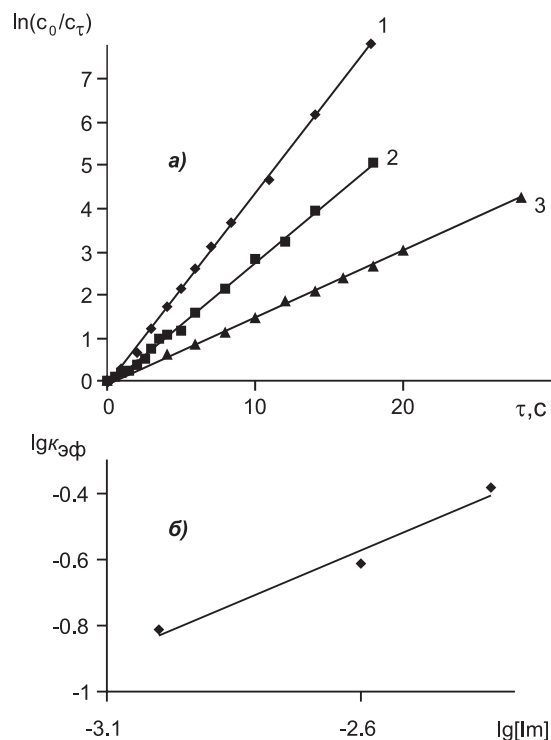
Полученная реакция (10), описывается как экспериментальным (3), так и теоретическим (9) уравнениями скорости.

Следует отметить, что окисленная форма  $\mu$ -нитридодимерного фталоцианината железа(IV)  $(RO)(Fe^{IV}Pc^{++})N^+(Fe^{IV}Pc)^+$  может восстанавливаться в присутствии имидазола. В этом случае наблюдается



**Рисунок 6.** Изменение ЭСП катион-радикала  $\mu$ -нитридодимерный тетра-4-*tert*-бутилфталоцианината железа(IV) в ходе реакции с имидазолом ( $[ROOR] = 2.3 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $[(Pc^{IV}Fe)_2N^+] = 1.18 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $[Im] = 4.5 \cdot 10^{-3}$  моль/л).

существенный рост интенсивности, сужение и bathochromное смещение полосы 626 нм на 16 нм. Снижается интенсивность широких полос 538 нм и 680 нм до их, практически полного, исчезновения (Рисунок 6). ЭСП образующегося комплекса, с четкими изобестическими точками, идентичен ЭСП  $\mu$ -нитридодимерного фталоцианината  $\text{Fe}^{+3.5}$ .<sup>[19]</sup> Порядки по веществам, участвующим в реакции, равны 1 (Рисунок 7). Константа скорости процесса восстановления представлена в Таблице 1.



**Рисунок 7.** Зависимость  $\ln(c_0/c_\tau)$  от  $\tau$  при 298 К ( $[(\text{PcFe}^{\text{IV}})_2\text{N}^+] = 1.18 \cdot 10^{-5}$  моль/л  $[\text{ROOR}] = 2.3 \cdot 10^{-2}$  моль/л  $[\text{Im}] = 4.5 \cdot 10^{-3}$  моль/л (1),  $2.5 \cdot 10^{-3}$  моль/л (2),  $1.0 \cdot 10^{-3}$  моль/л (3) (a); Зависимость эффективной константы скорости восстановления от концентрации имидазола (б).

## Заключение

Таким образом, установлено, что реакция  $\mu$ -нитридодимерного фталоцианината железа(IV) с перекисью дикумола сопровождается образованием донорно-акцепторного комплекса  $(\text{ROOR})(\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Pc})_2\text{N}^+$  с последующим одноэлектронным окислением координированным органическим пероксидом. Продуктом реакции одноэлектронного окисления является катион-радикал  $\mu$ -нитридодимерного фталоцианината железа(IV) довольно стабильный в условиях окружающей среды. Окисленная форма может легко регенерироваться в присутствии органического основания. Высокая степень окисления Fe и наличие катион-радикала на фталоцианиновом лиганде, могут повы-

шать окислительную активность комплекса в различных окислительно-восстановительных реакциях. Полученные в работе данные могут быть необходимы для обоснования механизмов таких процессов и поиска эффективных каталитических систем на основе макроциклических соединений.

**Признательность.** Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований РАН № 1ОХНМ «Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов» и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 12-03-00563а).

## Список литературы

1. Afanasiev P., Kudrik E.V., Sorokin A.B., Koifman O.I., Albrieux F., Briois V. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 6088-6090.
2. Silaghi-Dumitrescu R., Uta M.M., Makarov S.V., Dereven'kov I.A., Stuzhin P.A. *New J. Chem.* **2011**, 35, 1140-1145.
3. Sorokin A.B., Tuel A. *Catalysis Today* **2000**, 57, 45-59.
4. Geraskin I.M., Luedtke M.W., Neu H.M., Nemykin V.N., Zhdankin V.V. *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 7410-7412.
5. Neu H.M., Yusubov M.S., Zhdankin V.V., Nemykin V.N. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 3168-3174.
6. Sorokin A.B., Kudrik E.V. *Catal. Today* **2011**, 159, 37-46.
7. Harischandra D.N., Lowery G., Zhang R., Newcomb M. *Org. Lett.* **2009**, 11, 2089-2092.
8. Kudrik E.V., Sorokin A.B. *Macroheterocycles* **2011**, 4, 154-160.
9. Sorokin A.B., Kudrik E.V., Bouchu D. *Chem. Commun.* **2008**, 44, 2562-2564.
10. Isci U., Dumoulin F., Ahsen V., Sorokin A.B. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2010**, 14, 324-334.
11. Sorokin A.B., Kudrik E.V., Alvarez L.X., Millet J.-M. M., Bouchu D. *Catal. Today* **2010**, 157, 149-154.
12. Afanasiev P., Millet J.-M.M., Bouchu D., Kudrik E.V., Sorokin A.B. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 701-710.
13. Isci U., Afanasiev P., Millet J.-M.M., Kudrik E.V., Ahsen V., Sorokin A.B. *Dalton Trans.* **2009**, 7410-7420.
14. *Experimental Methods of Chemical Kinetics* (Emanuel N.M., Sergeev G.B., Eds.) Moscow: Vyssh. shk., **1980**. 375 p. (in Russ.) [Экспериментальные методы химической кинетики (Эмануэль Н.М., Сергеев Г.Б., ред.) М.: Высш. шк., **1980**. 375 с.]
15. Zaitseva S.V., Zdanovich S.A., Ageeva T.A., Ocheretovi A.S., Golubchikov O.A. *Molecules* **2000**, 5, 786-796.
16. Zaitseva S.V., Zdanovich S.A., Golubchikov O.A. *Russ. J. Coord. Chem.* **2002**, 28, 843-847.
17. Zaitseva S.V., Zdanovich S.A., Semeikin A.S., Koifman O.I. *Russ. J. Gen. Chem.* **2008**, 78, 493-502.
18. Mot A.C., Syrbu S.A., Makarov S.V., Damian G., Silaghi-Dumitrescu R. *Inorg. Chem. Commun.* **2012**, 18, 1-3.
19. Afanasiev P., Bouchu D., Kudrik E.V., Millet J.-M.M., Sorokin A.B. *Dalton Trans.* **2009**, 9828-9836.
20. Tripathi A.K., Mathur P., Bajjal J.S. *Polyhedron* **1994**, 13, 1005.
21. Maroie S., Savy M., Verbist J.J. *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 2560.
22. Turek P., Andr'e J.J., Girardeau A., Simon J. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, 134, 471-476.

Received 15.04.2014

Accepted 22.04.2014