

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

Arthur S. Vashurin,<sup>@</sup> Svetlana G. Pukhovskaya, Aleksander S. Semeikin, and Oleg A. Golubchikov

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

<sup>@</sup>Corresponding author E-mail: asv\_87@mail.ru

*meso*-Tetrakis(4-methylpyridiniumyl)porphyrin tetratosylate and its Co<sup>II</sup> 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,<sup>@</sup> С. Г. Пуховская, А. С. Семейкин, О. А. Голубчиков

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

<sup>@</sup>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.

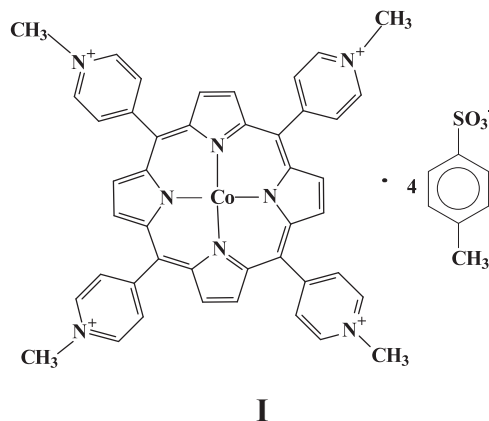
### Введение

Металлопорфирины и их структурные аналоги (порфиразины, фталоцианины) проявляют высокую каталитическую, электрокаталитическую и фотокаталитическую активность в природных и технически важных процессах.<sup>[1]</sup> 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.<sup>[2-7]</sup> 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<sup>[8]</sup>. Поэтому расширение круга порфириновых катализаторов и субстратов представляет определенный научный интерес.

К настоящему времени установлено,<sup>[2]</sup> 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.



I

## 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<sup>[9]</sup>. В электронном спектре поглощения  $H_2TPyP$  (ЭСП) в воде регистрируются полосы с  $\lambda_{max}$ , 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<sup>[10]</sup> 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 °С. Выход целевого продукта составил 96 %. В ЭСП в воде регистрируются полосы с  $\lambda_{max}$  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.<sup>[10]</sup> Диэтилдитиокарбамат натрия (DTC) марки «о.с.ч.» использо-вали без дополнительной очистки. Очистку хлороформа проводили согласно известной методике.<sup>[11]</sup> 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,<sup>[12]</sup> 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.<sup>[13]</sup> 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.<sup>[14]</sup> 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.<sup>[14]</sup>

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

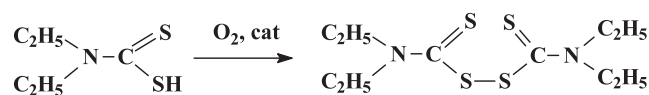
Фосфатный и ацетатный буферные растворы готовили по стандартным методикам,<sup>[15]</sup>  $pH$  буферных растворов в диапазоне 3–8 контролировали при помощи портативного  $pH$  метра pH-009(1).

## 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,  $c^{-1}$ .

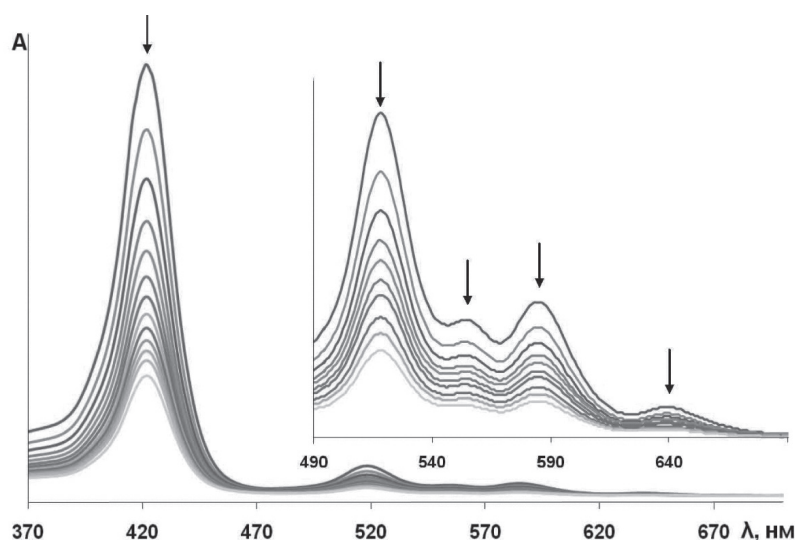


Рисунок 1. ЭСП раствора  $H_2TPyP$  в воде при разбавлении.

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

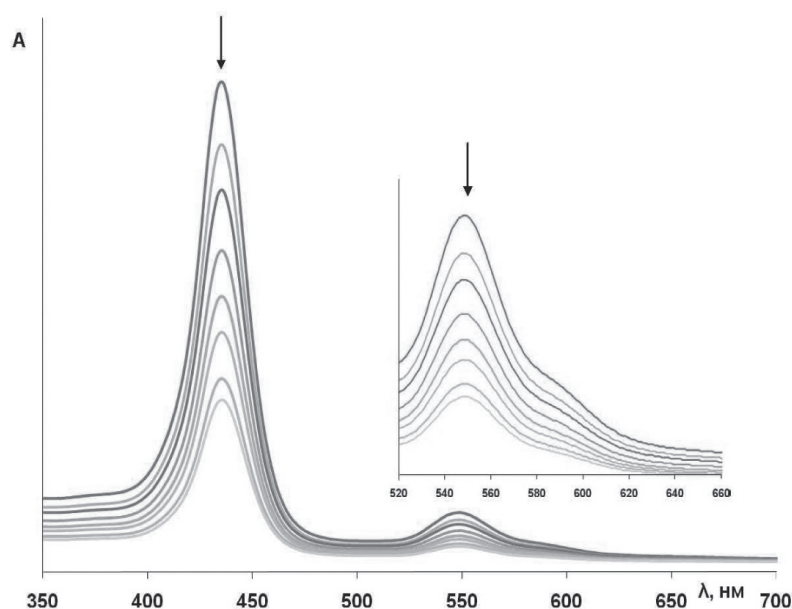


Рисунок 2. ЭСП раствора  $CoTPyP$  в воде при разбавлении.

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 ( $t$ ).

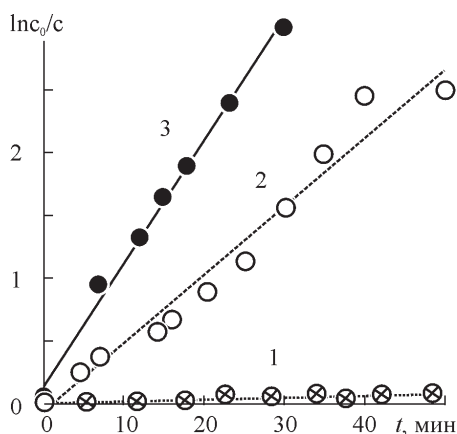
Некаталитическое окисление ДТС идет крайне медленно ( $k_{эф} = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ ), как видно из данных Рисунок 3.

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<sup>[16-18]</sup> и порфиринами<sup>[19]</sup> 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<sup>[20]</sup> 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  $\text{H}_2\text{TPyP}$ , 3) в присутствии  $\text{CoTPyP}$ .

**Figure 3.** Kinetic curves of catalytic oxidation of sodium diethyldithiocarbamate at 298.15 K - 1) without catalyst, 2) in the presence of  $\text{H}_2\text{TPyP}$ , 3) in the presence of  $\text{CoTPyP}$ .

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.<sup>[8]</sup> 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 $^{-1}$ ).<sup>[3,12]</sup>

## Закключение

Таким образом, изучена каталитическая активность водорастворимого кобальтового комплекса тетраэтила-та 5,10,15,20-тетраakis(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, Elektrokimiya, 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. MKI<sup>4</sup>C 07 D 48/22. B.I. № 5 **1990** (in Russ.).
10. Karyakin Yu.V., Angelov I.I. *Chistye Khimicheskie Veschestva [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. Ananyeva 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