

КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕДОКС-СВОЙСТВ 5,10,15,20-ТЕТРАКИС- (2,5-ДИМЕТОКСИФЕНИЛ)ПОРФИРИНАТА КОБАЛЬТА(II) В РЕАКЦИИ С ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

© 2020 г. О. Р. Симонова^а, С. А. Зданович^а, С. В. Зайцева^{а,*}, О. И. Койфман^{а,б}

^а *Институт химии растворов имени Г. А. Крестова Российской академии наук,
ул. Академическая 1, Иваново, 153045 Россия*

^б *Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, 153000 Россия
e-mail: svz@isc-ras.ru

Поступило в Редакцию 26 ноября 2019 г.

После доработки 26 ноября 2019 г.

Принято к печати 2 декабря 2019 г.

Спектральными методами исследована реакция 5,10,15,20-тетраakis(2,5-диметоксифенил)порфирина кобальта(II) с пероксидом водорода в ацетонитриле при 298 К. Определены кинетические параметры и предложен возможный механизм исследуемого редокс-процесса. Установлено, что в ходе реакции образуется высокоактивная форма порфирина кобальта, способная окислять пероксид водорода. Показано влияние CH_3O -групп, выступающих в качестве редокс-активаторов, на реакционную способность комплекса. Электрохимическим методом получены потенциалы окисления порфирина кобальта(II), свидетельствующие о возможности существования одно-, двух- и трехэлектронно окисленных форм комплекса.

Ключевые слова: порфиринат кобальта, пероксид водорода, редокс-процесс

DOI: 10.31857/S0044460X20050170

В моделировании природных биокатализаторов важное значение имеет сопоставимость строения активного центра природного фермента с его синтетическим аналогом и воспроизведение высокой каталитической активности.

Особенности структуры порфиринов металлов, широкий спектр ее архитектурного дизайна определяют практически значимые свойства этих соединений и дают возможность использовать их для создания биомиметиков [1–8], в том числе редокс-регуляторов свободнорадикального окисления, способных предупреждать патологические изменения организма, сопровождающиеся старением и тяжелыми заболеваниями.

Активные формы кислорода инициируют свободнорадикальное окисление, которое при-

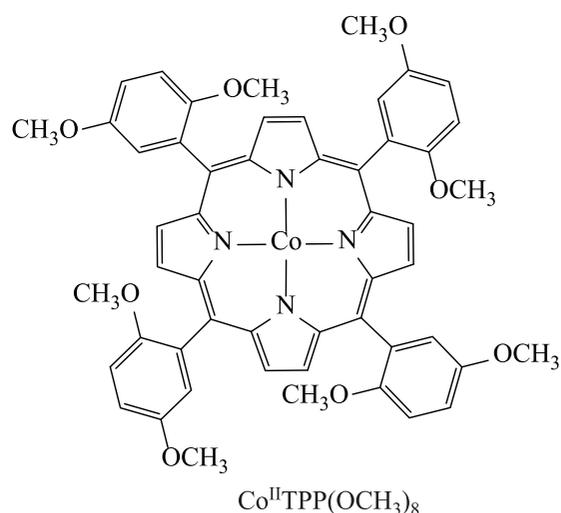
водит к патологическому изменению и разрушению клетки. Нормальное редокс-состояние и его стабилизация обеспечивается работой сложного ферментативного комплекса с редокс-регуляторами. Однако, возникают ситуации, например, интоксикация организма, при которых наблюдается нарушение контроля уровня генерации активных форм кислорода. В этом случае необходимо дополнительное введение в организм синтетических редокс-регуляторов, с хорошими инактивационными способностями.

Активность и селективность порфиринов металлов зависят от модификации периферии макроциклического лиганда и окружения его координационного центра [9–17]. Так, редокс-свойства порфиринов кобальта и приоритетное прохожде-

ние окислительных реакций по металлу или макроциклу находятся в зависимости от донорно-акцепторных свойств заместителей и их числа, а также от наличия алкильных лигандов на металлическом центре [16, 17]. В работах [12–15] показана активность порфиринов кобальта в стимулировании электрокаталитического восстановления кислорода по прямому четырехэлектронному механизму. Авторы отмечают, что электрохимия, каталитическая активность и селективность комплексов кобальта находятся под сильным влиянием структуры их редокс-сайта. Так, например, порфириновы кобальта в зависимости от природы и положения заместителей в макроцикле могут катализировать восстановление кислорода посредством двух- или четырехэлектронного переноса. Без заместителей в мезо-положениях порфиринового кольца, катализ восстановления O_2 может идти до H_2O_2 и H_2O [13]. Введение арильных мезо-заместителей, например фенильной группы, в соединения кобальта приводит к каталитическому восстановлению O_2 до H_2O_2 , в то время как порфирины, содержащие небольшие алкильные группы в мезо-положении, способны к спонтанному образованию димеров Ван-дер-Ваальса, обладающих большей каталитической активностью в реакции восстановления O_2 четырьмя электронами [13–15].

Известно, что порфириновы металлов обладают деструктивной способностью по отношению к пероксидам [18–20]. Однако остаются вопросы в области исследования закономерностей зависимости структура–свойства. Недостаточно детально изучены механизмы процесса активации свободнорадикального окисления и способы его регулирования. Одним из решений этой проблемы может служить модификация периферии макроцикла редокс-активными заместителями и изменение окружения координационного центра комплекса, которые обеспечат анти- или прооксидантное действие порфиринов металлов.

В настоящей работе представлены исследования реакции 5,10,15,20-тетраakis(2,5-диметоксифенил)порфирина кобальта(II) $Co^{II}TPP(OCH_3)_8$ с пероксидом водорода в ацетонитриле при 295 К. Показано влияние редокс-активных заместителей на каталитические свойства комплекса.



Реакцию проводили при постоянной концентрации порфирина кобальта(II) ($c = 5.49 \times 10^{-6}$ моль/л) с различными добавками пероксида водорода (интервал концентраций от 6.34×10^{-6} до 2.56 моль/л) в режиме непрерывного термостабирирования. Контроль прохождения редокс-превращений осуществлялся методом электронной спектроскопии. Интермедиаты и продукты исследуемого процесса идентифицированы с помощью УФ, ИК спектроскопии и масс-спектрометрии.

Реакция комплекса 5,10,15,20-тетраakis(2,5-диметоксифенил)порфирина кобальта(II) с пероксидом водорода ($c = 6.34 \times 10^{-6}$ – 1.29×10^{-4} моль/л) идет во времени и сопровождается изменениями электронного спектра поглощения (ЭСП) комплекса. Наблюдаются две серии спектральных кривых с изобестическими точками. Первый набор спектральных линий показывает снижение интенсивности и батохромное смещение полосы при $\lambda = 413$ нм на 19 нм, исчезновение полосы при $\lambda = 528$ нм с одновременным появлением полосы при $\lambda = 544$ нм (рис. 1а, 1, 2). Данная трансформация ЭСП свидетельствует об одноэлектронном окислении порфирина кобальта по катиону металла $Co^{II} \rightarrow Co^{III}$ [16, 21–24]. Изменение электронной структуры комплекса $Co^{II}TPP(OCH_3)_8$ в ходе реакции ($[H_2O_2] = 1.29 \times 10^{-4}$ моль/л, $\tau = 3$ мин) сопровождается появлением в его ИК спектре полосы при 547 cm^{-1} , относящейся к колебаниям связи Co–O. Полоса колебаний $\nu(Co-N_p)$ с частотой 456 cm^{-1} смещается в низкочастотную область на 12 cm^{-1} . Это свидетельствует об изменении положения атома металла в координационном центре, вызванном образованием комплекса $(OH)Co^{III}TPP(OCH_3)_8$.

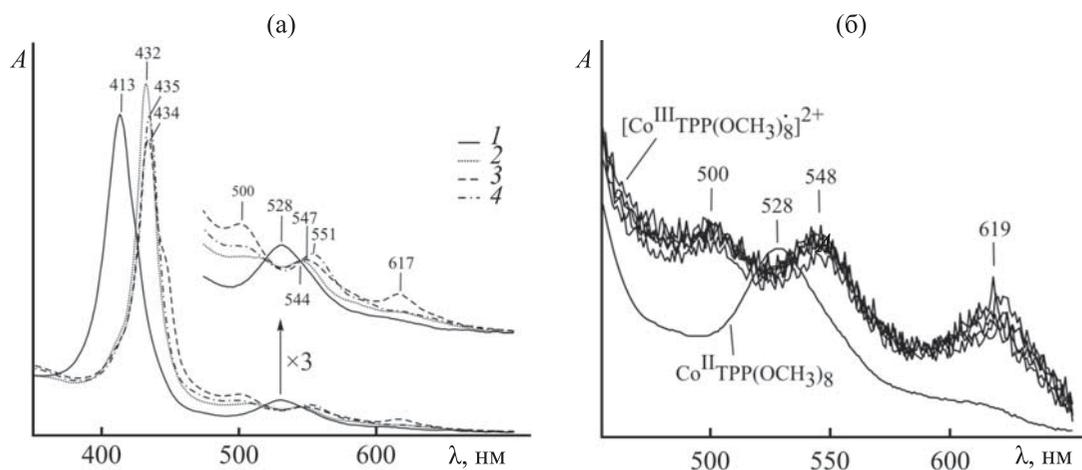


Рис. 1. Изменение ЭСП $\text{Co}^{\text{II}}\text{TPP}(\text{OCH}_3)_8$ ($c = 5.49 \times 10^{-6}$ моль/л) в ходе реакции с пероксидом водорода ($c = 1.29 \times 10^{-4}$ моль/л) в ацетонитриле при 295 К. (а) $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.29 \times 10^{-4}$ моль/л, 1 – исходный комплекс $\text{Co}^{\text{II}}\text{TPP}(\text{OCH}_3)_8$, 2 – форма $[\text{Co}^{\text{III}}\text{TPP}(\text{OCH}_3)_8]^+$, 3 – форма $[\text{Co}^{\text{III}}\text{TPP}(\text{OCH}_3)_8]^{2+}$, 4 – восстановленная форма; (б) $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.4$ моль/л.

Трансформация второй серии спектральных кривых заключается в смещении полос при $\lambda = 432$ и 544 нм до 434 и 547 нм, соответственно, с одновременным появлением полос при $\lambda = 500$ и 617 нм (рис. 1а, 2, 3). Данные изменения говорят об окислении комплекса по порфириновому лиганду [16, 22, 25–27] с образованием радикальной формы $[\text{Co}^{\text{III}}\text{TPP}(\text{OCH}_3)_8]^{2+}$. В ИК спектре реакционной смеси комплекса $(\text{OH})\text{Co}^{\text{III}}\text{TPP}(\text{OCH}_3)_8$ с пероксидом ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.29 \times 10^{-4}$ моль/л, $\tau = 10$ мин) полоса $\nu(\text{Co}-\text{O}) = 547$ cm^{-1} смещается в красную область спектра на 7 cm^{-1} , а полоса $\nu(\text{Co}-\text{N}_p)$ с частотой 444 cm^{-1} смещается в высокочастотную область на 6 cm^{-1} . Полос, относящихся к колебаниям связей $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ и $\text{C}_\alpha-\text{N}$ в пирролах радикальной формы, где радикал локализован в порфириновом кольце [19, 20, 27], не зафиксировано. Присутствуют полосы колебаний $\delta(\text{C}-\text{H}) = 619$ cm^{-1} , в OCH_2 [28] и $\nu(\text{C}-\text{H}) = 2867, 3160$ cm^{-1} в OCH_2 [29–31]. Это свидетельствует о локализации радикала на периферии макроцикла. Также наблюдается полоса колебаний связи $\text{O}-\text{O}$ с частотой 920 cm^{-1} [32]. В H_2O_2 колебания связи в пероксогруппе находятся в диапазоне $880-830$ cm^{-1} и не проявляются в области $1000-900$ cm^{-1} [33], а колебания связи $\text{O}-\text{O}$ в MO_2 обычно проявляются в $1152-990$ cm^{-1} [34, 35]. Таким образом, в реакционной смеси присутствует соединение, отличное от пероксида водорода, имеющее в своем составе пероксогруппу.

В диапазоне концентраций пероксида водорода от 8.0×10^{-4} до 1.29×10^{-2} моль/л спектральные изменения в ходе реакции с порфирином кобальта(II) представляют собой лишь одну серию кривых с изобестическими точками, характеризующую образование радикальной формы $[\text{Co}^{\text{III}}\text{TPP}(\text{OCH}_3)_8]^{2+}$. Ее ЭСП аналогичен спектральной кривой 3 (рис. 1а). Переход Co^{II} в Co^{III} происходит очень быстро.

Дальнейшее увеличение концентрации пероксида водорода ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.14 \times 10^{-1}-2.56$ моль/л) приводит к мгновенному двухэлектронному окислению порфирина кобальта(II) с образованием активной формы $[\text{Co}^{\text{III}}\text{TPP}(\text{OCH}_3)_8]^{2+}$ ($\lambda_{\text{max}} = 434, 500, 548$ и 619 нм), способной окислять H_2O_2 с выделением кислорода. В ЭСП имеет место нарушение монотонности спектральной кривой в результате хаотических дискретных флуктуаций, незначительной интенсивности (рис. 1б). В ИК спектре реакционной смеси, зарегистрированного через 2 мин после добавления H_2O_2 с концентрацией 0.8 моль/л, также имеют место полосы колебаний $\nu(\text{C}-\text{H}) = 2882, 3178$ cm^{-1} в OCH_2 , $\nu(\text{O}-\text{O})$ с частотой 922 cm^{-1} и возникает полоса при 1635 cm^{-1} , соответствующая колебаниям связей $\text{C}=\text{O}$, характерная для хинонов [36–38].

В масс-спектре реакционной смеси ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.29 \times 10^{-1}$ моль/л) присутствуют сигналы молекулярных пиков $m/z = 868, 7, 913.9, 929.8, 944$.

8 и 960.8, которые указывают на наличие ионной формы комплексов $(\text{OH})\text{CoTPP}(\text{OCH}_3)_4(\text{O})_4$, $(\text{OH})\text{CoTPP}(\text{OCH}_3)_7(\text{O})$, $(\text{OH})\text{CoTPP}(\text{OCH}_3)_7(\text{OO})$, $(\text{OH})\text{CoTPP}(\text{OCH}_3)_7(\text{OCH}_2\text{OH})$ и $(\text{OH})\text{CoTPP}(\text{OCH}_3)_7(\text{OCH}_2\text{OOH})$ соответственно. Обнаруженные формы, являются интермедиатами и продуктами реакции порфирина кобальта с пероксидом водорода. Некоторые из них могут быть очень активны в дальнейших редокс-превращениях. Выступая инициаторами свободнорадикальных реакций, эти соединения сами становятся уязвимыми и подвергаются мономолекулярному или индуцированному распаду.

В диапазоне низких концентраций пероксида водорода при выдерживании во времени реакционной смеси происходит восстановление радикальной формы порфирина кобальта (рис. 1а, 3, 4). В ЭСП восстановленной формы нет полосы при $\lambda_{\text{max}} = 617$ нм, наблюдается изменение интенсивности и батохромное смещение основных полос на 1–4 нм по сравнению с ЭСП активной формы (рис. 1а, 3, 4). Смещение полос может быть связано как с трансформацией заместителей в фенильном фрагменте, так и с образованием донорно-акцепторной связи с молекулой воды или спирта. Одним из продуктов реакции окисления пероксида водорода является порфиринат кобальта(III) с бензохиноновым заместителем в макроцикле, о чем свидетельствуют данные ИК и масс-спектрометрии, рассмотренные выше. В области высоких концентраций H_2O_2 восстановленный комплекс зафиксировать спектрально невозможно из-за высокой скорости образования радикальной формы.

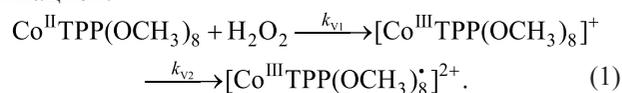
Окисление пероксида водорода сопровождается деградацией комплекса, скорость и степень которой зависит от концентрации H_2O_2 . В низком, среднем и высоком диапазоне концентраций за 60 мин реакции степень деградации составляет 3, 12 и 35% соответственно. Деструкция комплекса идет без изменения степени окисления кобальта(III), о чем свидетельствует неизменность положения основных полос ЭСП. Имеет место лишь падение их интенсивности (рис. 1б). Разрушение порфиринового хромофора комплекса, подобно ферментативному распаду гемма крови и деструкции хлорофилла [39–41]. Оно связано с нарушением сопряжения в системе π -электронов и разрывом

одного из метиновых мостиков тетрапиррольного кольца по α - или *мезо*-положению, с образованием нециклического тетрапиррола. Далее происходит его фрагментация до низкомолекулярных соединений [42–44].

Следует заметить, что реакция незамещенного аналога порфирина кобальта (CoTPP) с пероксидом водорода ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.5$ моль/л) не сопровождается окислением последнего. Окисленный комплекс $[\text{CoTPP}^*]^{2+}$ имеет ЭСП ($\lambda_{\text{max}} = 431, 498, 546, 616$ нм), сходный со спектром $[\text{Co}^{\text{III}}\text{TPP}(\text{OCH}_3)_8]^{2+}$, что говорит об одинаковом электронном состоянии молекул. Однако в случае $[\text{CoTPP}^*]^{2+}$ радикал находится в кольце макроцикла и данная форма не является такой активной [45], как $[\text{Co}^{\text{III}}\text{TPP}(\text{OCH}_3)_8]^{2+}$, где радикал локализован на заместителе.

Методом циклической вольтамперометрии определены редокс-потенциалы электрохимического окисления порфирина кобальта(II) в ацетонитриле. На вольтамперограмме зарегистрировано три максимума, расположенных в области потенциалов 0.22–1.25 В. Первый потенциал полувольты $E_{1/2} = 0.28$ В отвечает переходу $\text{Co}^{2+} \leftrightarrow \text{Co}^{3+}$ [23]. Второй и третий потенциалы $E_{1/2} = 0.62$ и 1.15 В связаны с окислением порфиринового лиганда $\text{L} \leftrightarrow \text{L}^+$ и $\text{L}^+ \leftrightarrow \text{L}^{2+}$ соответственно. Второй потенциал имеет значение ниже, чем соответствующий потенциал для реакции с $\text{Co}^{\text{II}}\text{TPP}$ ($E_{1/2} = 1.19$ В), где радикал локализуется на порфириновом кольце [26]. Это говорит о более легком окислении макроцикла исследуемого комплекса, которое идет на периферии, а именно на метоксильном заместителе с образованием OCH_2^+ .

С учетом полученных в ходе исследований спектральных и электрохимических характеристик двухэлектронное окисление порфирина кобальта(II) пероксидом водорода описывается уравнением (1). Следует заметить, что окислению по атому кобальта предшествует быстрая координация молекулы пероксида, с ее последующей активацией.



Линейная зависимость концентрации комплекса от времени в координатах $\ln(c_0/c_t)$ от $f(\tau)$ и удовлетворительное постоянство значений эф-

эффективной константы скорости ($k_{эф}$) (рис. 2, см. таблицу) свидетельствуют о том, что процесс идет в условиях первого порядка по комплексу. Из линейной зависимости по уравнению (2) определены константы скорости прямых реакции k_{v1} и k_{v2} ($k_{v2} \ll k_{v1}$, см. таблицу) и порядки по H_2O_2 ($n = 1$ и 0 на первой и второй стадии соответственно). Данные кинетические параметры позволяют записать уравнения скорости (3, 4) для каждой прямой реакции процесса (1).

$$\lg k_{эф} = \lg k_v + n \lg c_{H_2O_2}, \quad (2)$$

$$-dc_{Co^{II}TPP(OCH_3)_8}/dt = k_{v1} c_{Co^{II}TPP(OCH_3)_8} \cdot c_{H_2O_2}, \quad (3)$$

$$-dc_{[Co^{III}TPP(OCH_3)_8]^+}/dt = k_{v2} \cdot c_{[Co^{III}TPP(OCH_3)_8]^+}. \quad (4)$$

Продуктом двухэлектронного окисления комплекса $Co^{II}TPP(OCH_3)_8$, как отмечалось выше, является активная форма порфирина кобальта(III) с радикалом на атоме углерода метоксигруппы. В присутствии кислорода он превращается в перекисный радикал OCH_2OO^* [46], который способен окислять пероксид водорода до H_2O и O_2 . В ходе этого окисления могут генерироваться соединения, имеющие в своем составе редокс-активаторы типа OCH_2O^* , $ArOO^*$, ArO^* и Ar^* . Такого рода интермедиаты параллельно окислению пероксида водорода, способны к другим редокс-превращениям с образованием низкомолекулярных радикальных продуктов, приводящих к деструкции порфирина кобальта. В том числе может наблюдаться генерирование пероксильного радикала HOO^* , который также участвует в свободнорадикальных реакциях.

На основании спектральных и кинетических характеристик редокс-процесса предложена воз-

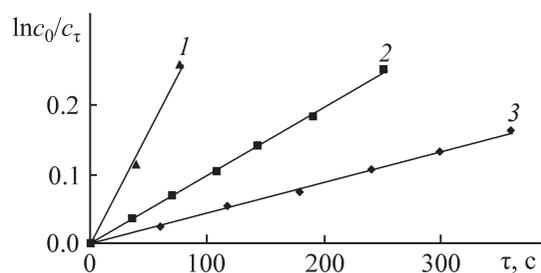


Рис. 2. Зависимость $\ln(c_0/c_\tau) - f(\tau)$ для первой стадии реакции $Co^{II}TPP(OCH_3)_8$ с H_2O_2 . $[Co^{II}TPP(OCH_3)_8] = 5.49 \times 10^{-6}$ моль/л, $[H_2O_2] = 1.2945 \times 10^{-4}$ (1), 1.29×10^{-5} (2), 6.34×10^{-6} моль/л (3).

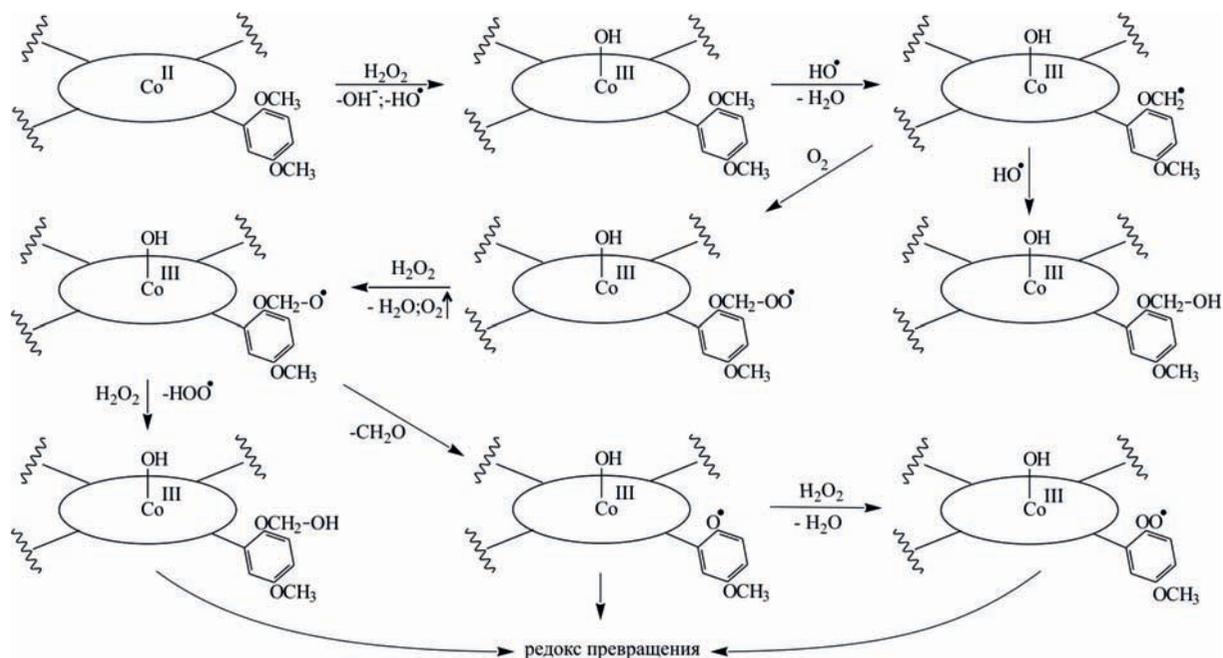
можная схема образования активной формы порфирина кобальта и окисления пероксида водорода (схема 1). Следует учитывать, что полная схема включает в себя еще целый ряд редокс-превращений.

На основании вышеизложенного можно заключить, что в исследуемой окислительной реакции активным центром, наряду с атомом металла и макроциклическим кольцом, выступают периферийные заместители порфиринового лиганда. Локализация радикала на метоксигруппе и последующая ее трансформация в ходе редокс-превращений приводит к образованию активных интермедиатов, способных, в свою очередь, окислять пероксида водорода до воды и O_2 . Увеличение числа редокс-активаторов и их сочетание в одной молекуле позволит получить новые эффективные биомиметики природных окислительных ферментов. Каталазная активность порфирина кобальта индуцированная редокс-активаторами, позволяет

Кинетические параметры реакции порфирина кобальта(II) с пероксидом водорода в ацетонитриле при 295 К

$c(H_2O_2) \times 10^4$, моль/л	$k_{эф} \times 10^3$, c^{-1}
$[Co^{II}TPP(OCH_3)_8] = 5.49 \times 10^{-6}$ моль/л	
0.063	4.064
0.129	7.831
1.290	30.22
$k_{v1} = 9.77 \text{ c}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{л}^1$	
0.129	0.182
1.290	0.448
8.000	0.807
12.900	1.192
40.000	1.539
$k_{v2} = 0.013 \text{ c}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{л}^1$	

Схема 1.



рассматривать его как перспективную молекулярную систему для создания таких моделей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЭСП комплекса регистрировали в диапазоне от 350 до 800 нм при 295 К на приборе Varian Cary 50 с использованием кварцевых кювет толщиной 1 см. Погрешность термостатирования составляла ± 0.1 К. Масс-спектры (MALDI-TOF) регистрировали на времяпролетном масс-спектрометре с матрично-ассоциированной лазерной десорбцией Axima Confidence. ИК спектры регистрировали на ИК Фурье-спектрометре Bruker Vertex 80 с помощью приставки Harrick MVP2 SeriesTM (материал призмы – алмаз) в области $4000\text{--}390\text{ см}^{-1}$ (по 64 сканирования в среднем) с разрешением 2 см^{-1} при комнатной температуре с использованием метода НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения) в ацетонитриле. Электрохимические измерения проводили методом циклической вольтамперометрии с использованием потенциостата Elins P-30SM в соответствии с методикой [48]. Эксперименты проводились в трехэлектродной терморегулируемой ($25\pm 0.5^\circ\text{C}$) электрохимической ячейке в свежеприготовленных растворах. В качестве рабочего электрода использовалась полированная полоса золота (Dropsens DRP-C220AT), жестко закрепленная во

фторопластовой крышке. Активную поверхность рабочего электрода тщательно очищали в дистиллированной воде перед каждым измерением, а затем в диметилформамиде. Рабочий электрод погружали в ячейку с исследуемым раствором, где потенциал рабочего электрода достигал устойчивого значения через 10 мин. Аргон барботировали через капиллярную трубку в течение 30 мин, чтобы дезоксигенировать растворы перед электрохимическими измерениями.

Ацетонитрил очищали по методике [49]. Перхлорат тетрабутиламмония (98.0%, Aldrich) очищали перекристаллизацией из этанола. Раствор порфиринового комплекса [$c = (2\text{--}4)\times 10^{-4}$ М.] содержал 0.02 М. перхлората тетрабутиламмония в качестве вспомогательного электролита. Пероксид водорода (30%) и ацетонитрил (99.8%) – коммерческие продукты (Sigma-Aldrich).

Синтез 5,10,15,20-тетраakis(2,5-диметоксифенил)порфирината кобальта(II) проводили по методике [47] реакцией 5,10,15,20-тетраakis(2,5-диметоксифенил)порфина (29.0 мг, 0.04 ммоль) с ацетатом кобальта(II) $\text{Co}(\text{AcO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (47.0 мг, 0.19 ммоль) в кипящем ацетонитриле в атмосфере инертного газа в течение 60 мин. Окончание реакции определяли по прекращению изменений в УФ видимой части электронного спектра поглощения

комплекса. После упаривания растворителя под вакуумом и промывки осадка водой, комплекс хроматографировали на оксиде алюминия (элюент – хлороформ). Выделенный комплекс сушили в вакууме. Выход 95%. ИК спектр (CH_3CN), ν , cm^{-1} : 3041–2973 (C–H), 1653–1378 (колебания порфиринового и бензольных циклов), 1271–1263 ($\text{C}_{\text{Ph}}\text{–O–C}$), 1168 (C–O, OCH_3), 1042 ($\text{C}_{\text{Ph}}\text{–O–C}$), 729–655 (C–N), 457 (Co–N_p). ЭСП (CH_3CN), λ_{max} , нм (lg ϵ): 413 (5.14), 528 (4.16). Масс-спектр (MALDI-TOF), m/z : 911.86 [$\text{C}_{52}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{O}_8\text{Co}$]⁺.

Для получения кинетических параметров и оптимизации величин эффективной константы скорости ($k_{\text{эф}}$) и константы скорости реакции (k_{v}), использовали методику [50]. Реакцию проводили в условиях постоянной концентрации порфирина кобальта(II) ($c = 5.49 \times 10^{-6}$ моль/л) и различных концентрациях пероксида водорода ($c = 6.34 \times 10^{-6}$ – 2.56 моль/л) в ацетонитриле при 295 К. Для серии свежеприготовленных растворов через определенные промежутки времени регистрировали ЭСП и проводили измерения оптической плотности на максимумах поглощения комплекса. По уравнению формально первого порядка (5), с учетом изменения оптической плотности раствора на рабочих длинах волн при $\lambda = 413$ и 434 нм были определены эффективные константы скорости в условиях избытка пероксида.

$$k_{\text{эф}} = 1/\tau \cdot \ln(c_0/c_{\tau}). \quad (5)$$

Здесь c_0 , c_{τ} – концентрация комплекса в моменты времени 0 и τ .

Константу скорости реакции и порядок по пероксиду определяли оптимизацией зависимости $\lg k_{\text{эф}} - \lg c^0(\text{H}_2\text{O}_2)$ с использованием метода наименьших квадратов.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (соглашение № 18-03-00369-а) с привлечением оборудования Верхневолжского регионального центра физико-химических исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Patel M., Day B.J. // Trends Pharmacol. Sci. 1999. Vol. 20. N 9. P. 359. doi 10.1016/S0165-6147(99)01336-X
2. Dismukes G.C. // Chem. Rev. 1996. Vol. 96. N 7. P. 2909. doi 10.1021/cr950053c
3. Collman J.P., Lee V.J., Kellen-Yuen C.J., Zhang X., Ibers J.A., Brauman J.I. // J. Am. Chem. Soc. 1995. Vol. 117. N 2. P. 692. doi 10.1021/ja00107a013
4. Авдеев М.В., Багрий Е.И., Маравин Г.В., Королев Ю.М. // Кинетика и катализ. 2002. Т. 43. № 1. С. 43.; Avdeev M.V., Bagri, E.I., Maravin G.B., Korolev Yu.M. // Kinetics and Catalysis. 2002. Vol. 43. N 1. P. 38. doi 10.1023/A:1014240927361
5. Arasasingham R.D., He G.-X., Bruce T.C. // J. Am. Chem. Soc. 1993. Vol. 115. N 18. P. 7985. doi 10.1021/ja00071a008
6. Зайцева С.В., Зданович С.А., Кудрик Е.В., Коифман О.И. // ЖНХ. 2017. Т. 62. № 9. С. 1265. doi 10.7868/S0044457X17090197; Zaitseva S.V., Zdanovich S.A., Kudrik E.V., Koifman O.I. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. Vol. 62. N 9. P. 1257. doi 10.1134/S0036023617090194
7. Capobianchi A., Paoletti A.M., Rossia G., Zanotti G., Pennesi G. // Sens. Actuators (B). 2009. Vol. 142. N 1. P. 159. doi 10.1016/j.snb.2009.08.021
8. Zanotti G., Angelini N., Notarantonio S., Paoletti A.M., Pennesi G., Rossi G., Lembo A., Colonna D., Di Carlo A., Reale A., Brown T.M., Calogero G. // Int. J. Photoenergy. 2010. Vol. 2010. Article ID 136807. doi 10.1155/2010/136807
9. Милаева Е.П. // Рос. хим. ж. 2004. № 4. С. 20.
10. Meunier B., Robert A., Pratviel G., Bernadou J. In: The Porphyrin Handbook / Eds K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard. New York: Academic Press, 2000. Vol. 4. Ch. 31. P. 119.
11. Batinic-Haberle I. In: Methods in Enzymology / Ed. L. Packer. New York: Academic Press, 2002. Vol. 349. P. 223. doi 10.1016/S0076-6879(02)49337-8
12. Trojánek A., Langmaier J., Samec Z. // Electrochem. Commun. 2006. Vol. 8. N 3. P. 475. doi 10.1016/j.elecom.2006.01.004
13. Song E., Shi C., Anson F.C. // Langmuir. 1998. Vol. 14. N 15. P. 4315. doi 10.1021/la980084d
14. Shi C., Steiger B., Yuasa M., Anson F.C. // Inorg. Chem. 1997. Vol. 36. N 20. P. 4294. doi 10.1021/ic970516s

15. Shi C., Anson F.C. // *Inorg. Chem.* 1998. Vol. 37. N 5. P. 1037. doi 10.1021/ic971255p
16. Kadish K.M., Li J., Van Caemelbecke E., Ou Z., Guo N., Autret M., D'Souza F., Tagliatesta P. // *Inorg. Chem.* 1997. Vol. 36. N 27. P. 6292. doi 10.1021/ic970789n
17. Fukuzumi S., Miyamoto K., Suenobu T., Van Caemelbecke E., Kadish K.M. // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. Vol. 120. N 12. P. 2880. doi 10.1021/ja973257e
18. Зайцева С.В., Тюрин Д.В., Зданович С.А., Коифман О.И. // *ЖНХ.* 2019. Т. 64. № 6. С. 660. doi 10.1134/S0044457X19060187; Zaitseva S.V., Tyurin D.V., Zdanovich S.A., Koifman O.I. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. Vol. 64. N 6. P. 815. doi 10.1134/S0036023619060184
19. Zaitseva S.V., Simonova O.R., Zdanovich S.A., Koifman O.I. // *Macrocyclic Chem.* 2018. Vol. 11. N 1. P. 29. doi 10.6060/mhc180173s
20. Гришина Е.Г., Макарова А.С., Кудрик Е.В., Макарова С.В., Коифман О.И. // *ЖФХ.* 2016. Т. 90. № 3. С. 477. doi 10.7868/S0044453716030134; Grishina E.S., Kudrik E.V., Makarova A.S., Makarov S.V., Koifman O.I. // *Russ. J. Phys. Chem. (A).* 2016. Vol. 90. N 3. P. 704. doi 10.1134/S0036024416030134
21. Mu X.H., Kadish K.M. // *Inorg. Chem.* 1989. Vol. 28. N 19. P. 3743. doi 10.1021/ic00318a025
22. Ye L., Fang Y., Ou Z., Xue S., Kadish K.M. // *Inorg. Chem.* 2017. Vol. 56. N 21. P. 13613. doi 10.1021/acs.inorgchem.7b02405
23. Тесакова М.В., Носков А.В., Базанов М.И., Березина Н.М., Парфенюк В.И. // *ЖФХ.* 2012. Т. 86. № 1. С. 13; Tesakova M.V., Noskov A.V., Bazanov M.I., Berezina N.M., Parfenyuk V.I. // *Russ. J. Phys. Chem. (A).* 2012. Vol. 86. N 1. P. 9. doi 10.1134/S0036024411120326
24. Mamardashvili G., Kaigorodova E., Simonova O., Mamardashvili N. // *J. Coord. Chem.* 2018. Vol. 71. N 24. P. 4194. doi 10.1080/00958972.2018.1535112
25. Gasyna Z., Stillman M.J. // *Inorg. Chem.* 1990. Vol. 29. N 25. P. 5101. doi 10.1021/ic00350a017
26. Wolberg A., Manassen J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1970. Vol. 92. N 10. P. 2982. doi 10.1021/ja00713a010
27. Zaitseva S.V., Tyulyaeva E.Yu., Simonova O.R., Zdanovich S.A., Tyurin D.V., Koifman O.I. // *J. Coord. Chem.* 2018. Vol. 71. N 16–18. P. 2995. doi 10.1080/00958972.2018.1506109
28. Tan L.Y., Winer A.M., Pimentel G.C. // *J. Chem. Phys.* 1972. Vol. 57. N 9. P. 4028. doi 10.1063/1.1678876
29. Zhang X.K., Parnis J.M., Lewars E.G., March R.E. // *Can. J. Chem.* 1997. Vol. 75. N 3. P. 276. doi 10.1139/v97-031
30. Scherer J.J., Aniolek K.W., Cernansky N.P., Rakestraw D.J. // *J. Chem. Phys.* 1997. Vol. 107. N 16. P. 6196. doi 10.1063/1.474284
31. Diken E.G., Weddle G.H., Headrick J.M., Weber J.M., Johnson M.A. // *J. Phys. Chem. (A).* 2004. Vol. 108. N 46. P. 10116. doi 10.1021/jp0404403
32. Oxley J., Smith J., Brady J., Dubnikova F., Kosloff R., Zeiri L., Zeiri Y. // *Appl. Spectrosc.* 2008. Vol. 62. N 8. P. 906. doi 10.1366/000370208785284420
33. Pettersson M., Tuominen S., Räsänen M. // *J. Phys. Chem. (A).* 1997. Vol. 101. N 6. P. 1166. doi 10.1021/jp962946u
34. Amanullah S., Singha A., Dey A. // *Coord. Chem. Rev.* 2019. Vol. 386. P. 183. doi 10.1016/j.ccr.2019.01.021
35. Kitagawa T., Ozaki Y. In: *Metal Complexes with Tetrapyrrole Ligands I* / Ed. J.W. Buchler. Heidelberg: Springer, 1987. P. 71. doi 10.1007/BFb0036790
36. Patil A.O., Curtin D.Y., Paul I.C. // *J. Am. Chem. Soc.* 1984. Vol. 106. N 2. P. 348. doi 10.1021/ja00314a017
37. Yoshida R., Isozaki K., Yokoi T., Yasuda N., Sadakane K., Iwamoto T., Takaya H., Nakamura M. // *Org. Biomol. Chem.* 2016. Vol. 14. N 31. P. 7468. doi 10.1039/c6ob00969g
38. Fukushima K., Sakurada M. // *J. Phys. Chem.* 1976. Vol. 80. N 12. P. 1367. doi 10.1021/j100553a022
39. Gozzelino R., Jeney V., Soares M.P. // *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.* 2010. N 50. P. 323. doi 10.1146/annurev.pharmtox.010909.105600
40. Sugishima M., Sakamoto H., Higashimoto Y., Noguchi M., Fukuyama K. // *J. Biol. Chem.* 2003. Vol. 278. N 34. P. 32352. doi 10.1074/jbc.M303682200
41. Zhang H., Liu N., Zhao J., Ge F., Xu Y., Chen Y. // *Chemosphere.* 2019. Vol. 223. P. 659. doi 10.1016/j.chemosphere.2019.01.135
42. Müller T., Rafelsberger M., Vergeiner C., Kräutler B. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. V. 50. N 45. P. 10724. doi 10.1002/anie.201103934
43. Симонова О.Р., Зданович С.А., Зайцева С.В. // *ЖОХ.* 2010. Т. 80. Вып. 12. С. 2051; Simonova O.R., Zdanowich S.A., Zaitseva S.V. // *Russ. J. Gen.*

- Chem. 2010. Vol. 80. N 12. С. 2512. doi 10.1134/S1070363210120182
44. *Симонова О.Р., Зайцева С.В., Коифман О.И.* // ЖОХ. 2016. Т. 86. Вып. 6. С. 992; *Simonova O.R., Zaitseva S.V., Koifman O.I.* // Russ. J. Gen. Chem. 2016. Vol. 86. N 6. С. 1322. doi 10.1134/S1070363216060177
45. *Wang D., Groves J.T.* // Proc. Nat. Acad. Sci. 2013. Vol. 110 N 39. P. 15579. doi 10.1073/pnas.1315383110
46. *Di Tommaso S., Rotureau P., Crescenzi O., Adamo C.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. Vol. 13. N 32. P. 14636. doi 10.1039/c1cp21357a
47. *Adler A. D., Longo F. R., Kampas F. Kim J.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1970. Vol. 32. N 7. P. 2443. doi 10.1016/0022-1902(70)80535-8
48. *Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I.* // J. Porph. Phthal. 2014. Vol. 18. N 7. P. 585. doi 10.1142/S108842461450031X
49. *Беккер Х., Домике Г., Фангхенель Э., Фишер М.* Органикум. М.: Мир, 1992. Т. 2. 474 с.
50. Экспериментальные методы химической кинетики / Под ред. Н.М. Эмануэля, Г.Б. Сергеева. М.: ВШ, 1980. 375 с.

Kinetic Studies of Redox Properties of Cobalt(II) 5,10,15,20-Tetrakis(2,5-dimethoxyphenyl)porphyrinate in Reaction with Hydrogen Peroxide

O. R. Simonova^a, S. A. Zdanovich^a, S. V. Zaitseva^{a,*}, and O. I. Koifman^{a,b}

^a G.A. Krestov Institute of Solutions Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, 153045 Russia

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

*e-mail: svz@isc-ras.ru

Received November 26, 2019; revised November 26, 2019; accepted December 2, 2019

The reaction of 5,10,15,20-tetrakis(2,5-dimethoxyphenyl)cobalt(II) porphyrinate with hydrogen peroxide in acetonitrile at 298 K was studied using spectral methods. Kinetic parameters were determined and a possible mechanism of the studied redox process was proposed. The initial complex generates a highly active species capable of oxidizing hydrogen peroxide during the reaction. The CH₃O groups at peripheral position of macrocycle are shown to effect on the reactivity of the complex and act as redox activators. The possibility of the existence of one-, two-, and three-electron oxidized forms of the studied complex was supported by electrochemical measurements.

Keywords: cobalt porphyrinate, hydrogen peroxide, redox process