

Изучение кинетики каталитического окисления аскорбиновой кислоты в водном растворе кислородом воздуха в присутствии фталоцианиновых комплексов металлов

(Методические указания к задаче в спецпрактикуме кафедры химии нефти и органического катализа)

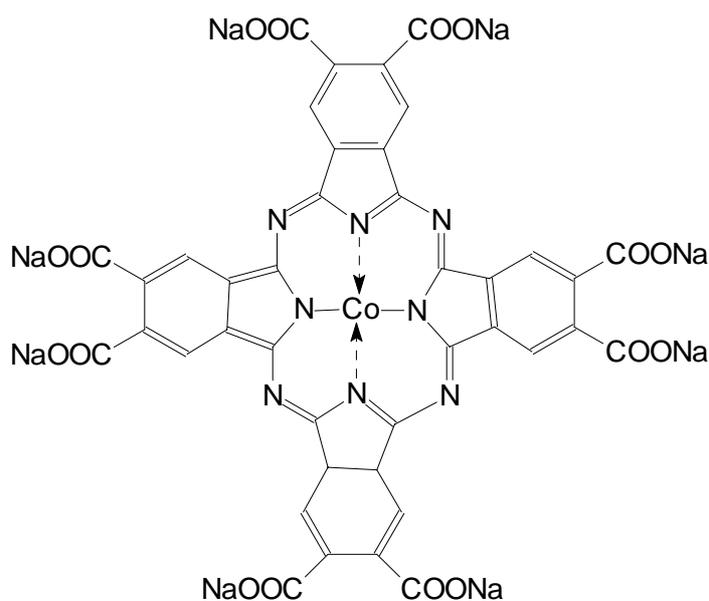
Ю.А. Крутяков, И.И. Кулакова, Е.Г. Петрова

Цель работы: знакомство с методиками гетерогенизации металлокомплексов (на примере фталоцианинов) на поверхности минерального носителя; проведение гомогенной и гетерогенной каталитических реакций окисления аскорбиновой кислоты в жидкой фазе.

Введение

Фталоцианиновые комплексы металлов (**PcM**) являются синтетическими аналогами порфиринов и обладают высокой каталитической активностью в целом ряде реакций, прежде всего – в реакциях окисления различных субстратов молекулярным кислородом в жидкой фазе (вода, органические растворители).

В качестве активной фазы обычно используют водорастворимые **PcM**, в том числе октакарбокситфалоцианин кобальта (II) – **ОСРсСо**, известный под торговой маркой "Терафтал[®]":



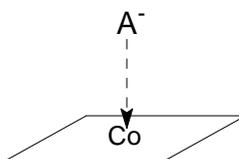
Благодаря наличию восьми заместителей, способных к ионизации, **ОСРсСо** хорошо растворим в воде.

В настоящее время одна из наиболее перспективных областей его применения связана с недавно разработанным методом лечения онкологических заболеваний – каталитической терапией рака (КТР). Основа метода – катализируемое **ОСРсСо** окисление аскорбиновой кислоты, в ходе которого образуются пероксид водорода и свободные радикалы – токсические агенты для раковых клеток.

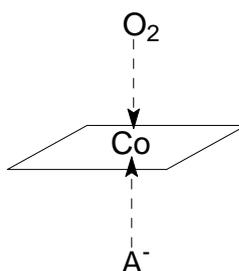
Реакции окисления субстратов, диссоциирующих в воде с образованием анионов (A^- , HA^-), в присутствии фталоцианинов протекают через стадии образования промежуточных комплексов «катализатор-субстрат», в которых важнейшую роль играют координирующая способность центрального иона металла и наличие вакансий в его координационной сфере. Фталоцианиновый макроцикл представляет собой плоский тетраденатный лиганд, и в ходе реакции возможна достройка координационной сферы до октаэдра с присоединением дополнительных лигандов в аксиальные положения.

Наиболее общий механизм каталитического окисления субстрата в присутствии фталоцианинового комплекса металла может быть представлен следующей схемой.

1. Координация субстрата (как правило, анионов A^- или HA^-) в одно из аксиальных положений молекулы фталоцианина:



2. Присоединение молекулы кислорода по второй аксиальной вакансии с образованием тройного комплекса:



3. Распад тройного комплекса с образованием продуктов и регенерацией катализатора.

В некоторых случаях этот механизм может видоизменяться. Так, если одно из аксиальных положений занято электронодонорным лигандом (например, амином), первой стадией процесса является координация O_2 в незанятое аксиальное положение. При этом тройной комплекс кинетически не фиксируется, а наблюдаемая скорость реакции

повышается. Для некоторых фталоцианинов (например, содержащих электронодонорные заместители в макроциклическом лиганде, как в "Терафтале[®]") первой стадией процесса также является координация молекулярного кислорода. Как правило, в этом случае следующая стадия – координация субстрата – является лимитирующей.

В общем, на основании кинетических данных можно определить кажущийся порядок реакции по тому или иному реагенту и найти ее кинетическое уравнение.

Следует заметить, что в процессе окисления катализатор, например **ОСРсСо**, частично, подвергается деструкции вследствие взаимодействия с промежуточным продуктом реакции – пероксидом водорода. В связи с этим в некоторых случаях целесообразно проводить гетерогенизацию металлокомплексов (в том числе фталоцианиновых) на поверхности минеральных или органических носителей с целью увеличения их стабильности и эффективности работы.

Вследствие того, что **ОСРсСо** поглощает электромагнитное излучение как в УФ-, так и в видимой области, а аскорбиновая кислота только в видимой области, экспериментальное изучение адсорбции "Терафтала[®]" и кинетики окисления аскорбиновой кислоты может быть основано на спектрофотометрической регистрации убыли исследуемого компонента в водном растворе.

Основные этапы работы:

- изучение кинетики адсорбции **ОСРсСо** ("Терафтала[®]") на сорбенте "Диасорб-амин"¹;
- построение изотермы адсорбции **ОСРсСо** ("Терафтала[®]") на сорбенте;
- изучение кинетики каталитического окисления аскорбиновой кислоты кислородом воздуха в присутствии **ОСРсСо** (гомогенный вариант) и
- изучение кинетики каталитического окисления аскорбиновой кислоты кислородом воздуха в присутствии **ОСРсСо**, гетерогенизированного на сорбенте «Диасорб-амин» (гетерогенный вариант).

Приборы и материалы:

УФ-вид спектрофотометр Shimadzu UV-1800 (или аналог), механическая качалка, магнитная мешалка, секундомер, аналитические весы, кварцевые кюветы (5 или 10 мм), лабораторная посуда, пипетаторы, складчатые фильтры, Диасорб-амин, "Терафтал[®]", дистиллированная вода.

¹ "Диасорб-амин" представляет собой силикагель, модифицированный γ -аминопропилтриэтоксисиланом.

1. Изучение сорбции "Терафтала[®]" на сорбенте Диасорб–амин

I.1. Построение калибровочной зависимости оптической плотности раствора

"Терафтала[®]" от концентрации раствора

Для построения калибровочного графика оптической плотности раствора "Терафтала[®]" необходимо:

1. взять навеску **ОСРсСо** (30-50 мг) с точностью до четвертого знака;
2. перенести навеску в мерную колбу (100 мл), добавить дистиллированной воды до трети объема, тщательно перемешать, проследив за тем, чтобы все вещество перешло в раствор, после чего довести объем до метки;
3. методом последовательных разбавлений из исходного раствора приготовить шесть-семь растворов (концентрация приблизительно от 2 до 14 мкмоль/л);
4. налить в кварцевую кювету один из приготовленных растворов и поставить ее в канал для измерений, в канал сравнения поместить кварцевую кювету с дистиллированной водой и не вынимать ее на протяжении всего эксперимента;
5. зарегистрировать спектр поглощения в диапазоне значений волновых чисел от 50000 до 13000 см^{-1} (200-770 нм);
6. повторить подобные операции с каждым из приготовленных растворов;
7. прописать нулевую линию (в кюветах сравнения и измерения вода);
8. относительно нулевой линии измерить высоты (H_1) характеристического пика поглощения **ОСРсСо** (14800 см^{-1}) и высоту (H_2) линий спектра при 37400 см^{-1} , т.е. на длине волны поглощения аскорбиновой кислоты. Последние данные будут необходимы при изучении кинетики окисления аскорбиновой кислоты.
9. Полученные результаты представить в виде табл.1

Таблица 1. Зависимость интенсивности поглощения при 14800 (H_1) и 37400 (H_2) см^{-1} от концентрации раствора "Терафтала[®]"

№ п/п	c , мкмоль/л	H_1 , мм	H_2 , мм
...

10. По полученным данным построить калибровочные графики в координатах $H_i(\text{мм}) - c(\text{мкмоль/г})$ (графики №1 и №2). Найти аналитические уравнения прямых и

соответствующие коэффициенты корреляции (например, с помощью программы OriginPro 8.0).

В дальнейшем для определения концентрации "Терафтала[®]" следует использовать полученную зависимость при 14800 см⁻¹.

I.2. Изучение кинетики адсорбции "Терафтала[®]" из водного раствора на сорбенте

Диасорб-амин

Для корректного построения изотермы адсорбции необходимо знать время установления адсорбционного равновесия, которое зависит как от природы адсорбата, так и от природы адсорбента, и может колебаться от минут до нескольких недель в зависимости от характера взаимодействий. Чтобы определить время установления адсорбционного равновесия следует:

1. приготовить раствор "Терафтала[®]" с концентрацией 12-14 мкмоль/л, прописать спектр поглощения на спектрофотометре и по калибровочной зависимости определить точную концентрацию исходного раствора;
2. взять навеску сорбента (100 мг) с точностью до четвертого знака;
3. в химический стакан (объемом 50 мл) перенести навеску сорбента, прилить 10 мл раствора **ОСРсСо**, включить секундомер, смесь поставить на магнитную мешалку;
4. первую пробу отобрать через 1 мин. Для этого прекратить перемешивание, дать возможность основному количеству сорбента осесть на дно стакана, отобрать несколько мл раствора и аккуратно отфильтровать его через складчатый фильтр прямо в кювету;²
5. зарегистрировать спектр и незамедлительно перелить содержимое кюветы обратно в стакан;
6. повторить аналогичную процедуру с интервалами в 2 минуты, до установления равновесной концентрации **ОСРсСо** в растворе;
7. Рассчитать значение величины адсорбции Γ по приведенной формуле:

$$\Gamma = \frac{(c_0 - c)V}{m},$$

где c_0 и c_i – соответственно, начальная и текущая концентрации вещества в растворе, V – объем раствора, m – масса сорбента;

² При этом теряется малая доля сорбента, не вносящая значительной погрешности в результаты эксперимента. Без фильтрования могут быть получены неверные результаты вследствие рассеяния проходящего света на мельчайших частицах сорбента.

8. Полученные результаты свести в табл. 2

Таблица 2. Кинетика адсорбции ОСРсСо на Диасорб-амине

№ п/п	τ , мин	H_I , мм	c , мкмоль/л	Γ , мкмоль/г
...

и на основании экспериментальных данных построить зависимость в координатах Γ (мкмоль/г) – τ (мин) и определить время установления адсорбционного равновесия ($\tau_{\text{равн}}$).

1.3. Изучение адсорбции "Терафтала®" на сорбенте Диасорб-амин

Для построения изотермы адсорбции ОСРсСо следует:

1. взять семь - девять навесок сорбента примерно одинаковой массы (100 ± 10 мг) с точностью до четвертого знака после запятой и поместить их в предварительно пронумерованные пробирки с шлифованными пробками;
2. приготовить серию растворов в интервале концентраций от 10 до 10^3 мкмоль/л в колбах с номерами ³;
3. добавить каждый из растворов ($V=10$ мл) в пробирки с носителем с соответствующими номерами;
4. поместить плотно закрытые пробирки в механическую качалку и проводить перемешивание в течение времени, необходимого для установления адсорбционного равновесия ($\tau_{\text{равн}}$);
5. отфильтровать растворы от адсорбента и спектрофотометрически определить равновесную концентрацию в каждом из них. Полученные образцы высушить (затем их протестировать в реакции окисления аскорбиновой кислоты);
6. представить полученные результаты в виде табл. 3;

³ Интервал концентраций можно варьировать в зависимости от растворимости взятого фталоцианина и его каталитической активности. В каждом конкретном случае экспериментатор должен самостоятельно подбирать этот разумный диапазон, основываясь на литературных данных или результатах специально проведенных предварительных экспериментов.

Таблица 3. Зависимость количества адсорбированного ОСРсСо от исходной концентрации комплекса

№ п/п	c_0 , моль/л	H , мм	$c_{равн}$, моль/л	$c_0 - c_{равн}$, моль/л	m , г	Γ , мкмоль/г	Θ , %
...

7. по полученным данным построить изотерму адсорбции и попытаться аппроксимировать изотерму по одному из уравнений (Лэнгмюра, Фрейндлиха, БЭТ и др.);
8. определить участок необратимости на изотерме адсорбции. Необратимой адсорбцией будем называть процесс, при котором вещество адсорбируется полностью и его равновесная концентрация в растворе равна нулю.

II. Изучение кинетики гомогенного каталитического окисления аскорбиновой кислоты в водном растворе кислородом воздуха

Для получения кинетической кривой реакции окисления аскорбиновой кислоты необходимо выполнить следующие операции:

1. ознакомиться с видом УФ-спектра аскорбиновой кислоты в водном растворе, отметить длины волн (или волновые числа) характеристических пиков, соответствующих типичным электронным переходам;
2. построить калибровочный график в координатах $H(\text{мм}) - c(\text{моль/л})$ по поглощению растворов аскорбиновой кислоты на длине волны, соответствующей 37400 см^{-1} (график №3). Техника практического выполнения этой задачи приведена в I.1. Отличие состоит лишь в выборе диапазона концентраций, который в данном случае можно варьировать от 10^{-6} до 10^{-4} моль/л, вследствие меньшего значения коэффициента экстинкции аскорбиновой кислоты, чем у ОСРсСо;
3. добавить раствор "Терафтала[®]" к раствору аскорбиновой кислоты (соотношение концентраций катализатора и субстрата должно находиться в интервале 1-30), одновременно с этим включить секундомер, зарегистрировать спектр поглощения смеси (в кювете) и затем поставить стаканчик со смесью на магнитную мешалку.⁴

⁴ Количество "Терафтала[®]" и аскорбиновой кислоты в реакционной среде необходимо подобрать таким образом, чтобы в начальный момент времени зарегистрировать спектр (37400 см^{-1}) при поглощении, меньшем верхнего предела чувствительности прибора. Следует заметить, что в случае регистрации смеси веществ, при отсутствии специфических взаимодействий между ними, высота результирующего пика аддитивно складывается из высот пиков поглощений каждого вещества в отдельности.

Спектрофотометрически определять изменение концентрации аскорбиновой кислоты и "Терафтала[®]" во времени, регистрируя поглощение реакционной смеси на длинах волн, соответствующих 14800 и 37400 см⁻¹. В течение первых 15 мин фиксировать изменение концентраций каждые 1-2 мин, затем на протяжении 1,5 ч каждые 10-15 мин до прекращения убыли концентрации аскорбиновой кислоты;

4. прописать нулевую линию (см. п. I.1) и отметить величины длин волн, соответствующих характеристическим пикам поглощения;
5. по калибровочному графику №1 определить концентрацию "Терафтала[®]" в каждый момент времени. Затем для этих концентраций по графику №2 определить поглощение "Терафтала[®]" на 37400 см⁻¹ (H_2). По разности высот суммарного пика (H_Σ) и пика поглощения "Терафтала[®]" (H_2) определить (по графику №3) текущую концентрацию аскорбиновой кислоты;
6. Представить полученные данные в виде табл. 4.

Таблица 4. Изменение концентраций "Терафтала[®]" и аскорбиновой кислоты во времени

τ , мин	H_1 , мм	C терафтала, мкмоль/л	H_2 , мм	H_Σ , мм	$H_{аск. к-ты} = H_\Sigma - H_2$, мм	$C_{аск. к-ты}$, мкмоль/л
....

7. по полученным данным построить в координатах c (мкмоль/л) - τ (мин) кинетические кривые убыли концентраций "Терафтала[®]" (график № 6) и аскорбиновой кислоты (график № 7);

III. Изучение кинетики гетерогенного каталитического окисления аскорбиновой кислоты в водном растворе кислородом воздуха

Корректное сравнение каталитической активности "Терафтала[®]" в гомогенном и гетерогенном вариантах окисления аскорбиновой кислоты, можно сделать при условии равенства количеств каталитических центров в обоих случаях. Для этого необходимо провести холостой опыт, т.е. изучить кинетику окисления аскорбиновой кислоты в водном растворе в присутствии чистого сорбента. Концентрация аскорбиновой кислоты в данном случае также должна соответствовать таковой в гомогенном варианте процесса. При выборе

образцов с определенной степенью заполнения, а также определение массы навески исходят из экспериментальных результатов по изучению адсорбции. Желательно провести серию из трех опытов с образцами, содержащими различное количество "Терафтала[®]" на поверхности.

1. Взять навеску катализатора и добавить ее в стакан объемом 50 мл с предварительно налитым раствором (10 мл) аскорбиновой кислоты заданной концентрации⁵; одновременно с добавлением катализатора включить секундомер и поставить стаканчик на магнитную мешалку;
2. через 1 мин отфильтровать исследуемый раствор в кювету и зарегистрировать его спектр поглощения на длинах волн, соответствующих 14800 и 37500 см⁻¹. При фильтровании следовать методике, приведенной выше для изучения кинетики сорбции "Терафтала[®]" (разд. I.1);
3. прописывать спектры поглощения и фиксировать текущую высоту пиков "Терафтала[®]" (14800 см⁻¹) и аскорбиновой кислоты (37400 см⁻¹) до тех пор, пока концентрация аскорбиновой кислоты не перестанет изменяться⁶;
4. Результаты представить в виде табл. 5, построить кинетические кривые окисления аскорбиновой кислоты (график № 8) и убыли "Терафтала[®]" (график № 9) вследствие его деструкции.

Таблица 5. Зависимость концентрации аскорбиновой кислоты от времени проведения каталитического опыта.

τ, МИН	$H_{\text{аск. к-ты}}$, ММ	$C_{\text{аск. к-ты}}$, МКМОЛЬ/Л
...

5. Провести подобные кинетические измерения для катализаторов с иным содержанием "Терафтала[®]".
6. Провести окисление аскорбиновой кислоты с использованием чистого сорбента (холостой опыт). Величину навески сорбента следует взять как среднее из предыдущих опытов. Результаты представить в виде таблицы и кинетической кривой (график № 10).

На основании полученных результатов определить следующие характеристики катализаторов:

⁵ Нужно помнить, что, как и в предыдущих задачах, начальная концентрация аскорбиновой кислоты определяется спектрофотометрически.

⁶ В случае десорбции "Терафтала[®]" с поверхности носителя в раствор, расчеты концентрации аскорбиновой кислоты необходимо проводить по схеме, описанной в разделе II.

1. Число центров на поверхности носителя, способных к образованию достаточно прочных связей с молекулами фталоцианина (по участку необратимой адсорбции);
2. влияние гетерогенизации на каталитическую активность фталоцианинового комплекса (сопоставление данных по гетерогенному и гомогенному вариантам каталитического окисления субстрата). Сравнить начальные скорости окисления аскорбиновой кислоты $W_{\theta(\text{гом})}$ и $W_{\theta(\text{гет})}$ в обоих вариантах катализа. Для этого необходимо построить касательные к начальным участкам кинетических кривых окисления аскорбиновой кислоты (график № 10) и найти тангенс угла наклона их к оси τ (фактически первой производной), который и равен начальной скорости;
3. удельную активность "Терафтала[®]" ("число оборотов" катализатора) (моль аск. к-ты)/(моль **ОСРсСо**) в зависимости от степени заполнения поверхности.

Литература

1. Петрова Е.Г., Борисенкова С.А., Каляя О.Л. // *Изв. Акад. наук. Сер. химическая*. **2004**. № 6. С. 1137-1142.
2. Петрова Е.Г., Борисенкова С.А., Каляя О.Л. // *Изв. Акад. наук. Сер. химическая*. **2004**. № 10. С. 2224-2228.