

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 547.979.733

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ОКТАМЕТОКСИЗАМЕЩЕННОГО
ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНАТА КОБАЛЬТА(II) В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ
ТЕТРАТЕРПЕНОВ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

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

^аИнститут химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 Россия

^бИвановский государственный химико-технологический университет,
Шереметьевский пр-т, 7, Иваново, 153000 Россия

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

Поступила в редакцию 31.12.2019 г.

После доработки 03.02.2020 г.

Принята к публикации 27.02.2020 г.

Спектральными методами исследована каталитическая активность порфирина кобальта(II) в реакции окислительного разложения β -каротина и ликопина пероксидом водорода. Получены кинетические характеристики редокс-процесса, предложен его возможный механизм. Показана зависимость каталитической активности от состава координационного центра и наличия дополнительных редокс-активаторов. Установлено, что окислительной деструкции тетратерпенов предшествует координация на катионе металла комплекса пероксида водорода с его последующей активацией. В результате этой активации образуется высокореакционный интермедиат с радикалом, локализованным на метоксигруппе, способный инициировать свободнорадикальное окисление.

Ключевые слова: β -каротин, ликопин, окисление, каталитическая активность

DOI: 10.31857/S0044457X2007020X

ВВЕДЕНИЕ

Разбалансировка состояния про- и антиоксидантных систем организма приводит к нарушениям текущего уровня и взаимопревращениям активных форм кислорода (АФК) и свободных радикалов. Такой сбой в окислительном метаболизме вызывает активацию процессов липопероксидации с последующим молекулярным повреждением мембран и генетического аппарата клетки и, как следствие, возникновение тяжелых заболеваний. Для предотвращения или корректировки этого процесса необходимо купировать генерацию АФК. Одним из способов редуцировать гиперсинтез АФК является введение в организм синтетических аналогов внутриклеточных ферментов и низкомолекулярных антиоксидантов.

Моделирование природных ферментов связано с поиском и созданием систем, проявляющих высокую каталитическую активность. Исследования последних лет показывают, что в качестве биомиметических катализаторов успешно применяются макроциклические комплексы биологически активных металлов [1–13]. В работе [12] демонстрируется высокая деполимеризационная и каталитическая активность порфиринов марганца в реакциях окисления органических ароматических

полютантов в мягких условиях. Антибактериальную активность в отношении G^+ - и G^- -бактерий и антиоксидантные свойства проявляет мезо-тетра(4-метоксифенил)порфирин циркония(IV) и его аксиальные комплексы с электроноакцепторным лигандом. Авторы [13] отмечают, что высокая активность комплексов циркония связана с эффектом сочетания в одной молекуле двух редокс-активаторов в виде катиона металла и порфиринового лиганда.

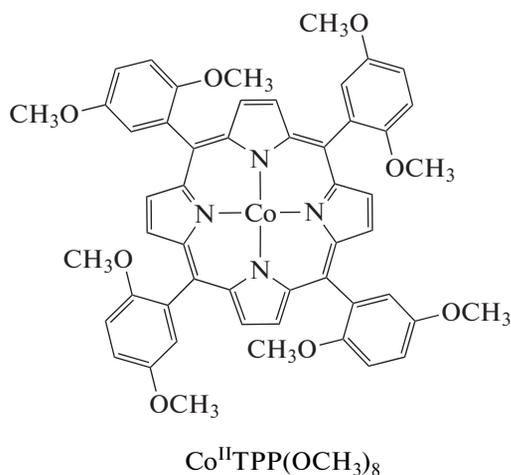
Структурное разнообразие порфиринов и их аналогов определяет широкий диапазон свойств этих соединений, а значит, дает возможность управлять активностью биомиметической системы посредством увеличения реакционных центров за счет модификации периферии и внутренней координационной сферы. Биомиметические исследования с применением синтетических моделей катализаторов и пероксидаз на основе этих соединений свидетельствуют о том, что условием проявления ферментоподобной активности является образование высоковалентных оксокомплексов или высокореакционных интермедиатов с редокс-активаторами на периферии за счет активации пероксида и разрыва в нем связи O–O [14–23]. Это стимулирует интерес к изучению каталитических свойств макроциклических тетрапиррольных со-

единений и объясняет выбор в качестве объекта исследования 5,10,15,20-тетраakis(2,5-диметоксифенил)порфината кобальта(II). Систематические исследования влияния модификации структуры макроциклического лиганда и окружения реакционного центра комплексов на их каталитические свойства в редокс-процессах необходимы для детального понимания активации свободнорадикального окисления.

Как известно, антиоксидантная система состоит из ферментативных и неферментативных звеньев. Одними из низкомолекулярных антиоксидантов являются каротиноиды, которые участвуют во второй линии защиты, избавляя клетку от избытка биорадикалов.

Считается, что каротиноиды с высокосопреженной системой двойных связей являются превосходными объектами для свободнорадикальной атаки, в результате которой образуются сложные интермедиаты [24–27]. С одной стороны, они могут быть малоактивными, а с другой – участвовать в редокс-превращениях, генерируя активные радикалы, и выступать в качестве прооксидантов. Окисление каротиноидов – сложный и до конца не изученный процесс, поэтому исследования окислительных реакций с участием каротиноидов и тестирование их как антиоксидантов остаются актуальными.

В настоящей работе в качестве модели одной из стадий многокомпонентной антиоксидантной защиты исследована реакция окисления тетраперенов (β -каротина и ликопина) пероксидом водорода (H_2O_2) в присутствии порфирина кобальта(II) в ацетонитриле при 295 К.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

5,10,15,20-тетраakis(2,5-диметоксифенил)порфинат кобальта(II) ($CoTPP(OCH_3)_8$) (1) синтезировали по методике [28]. 5,10,15,20-тетраakis(2,5-диметоксифенил)порфин (29.0 мг, 0.04 ммоль) и ацетат кобальта(II) $Co(AsO)_2 \cdot 4H_2O$ (47.0 мг, 0.19

ммоль) растворяли в ацетонитриле и кипятили в атмосфере инертного газа в течение 60 мин. Окончание реакции определяли по прекращению изменений в УФ-видимой части электронного спектра поглощения (ЭСП) комплекса. После упаривания растворителя под вакуумом и промывки осадка водой комплекс хроматографировали на оксиде алюминия (элюент – хлороформ) и сушили под вакуумом. Выход 5,10,15,20-тетраakis(2,5-диметоксифенил)порфината кобальта(II) 95%. ЭСП $Co(II)TPP(OCH_3)_8$ (ацетонитрил (λ_{max} , нм (lg ϵ)): 413 (5.14), 528 (4.16). ИК-спектр $Co(II)TPP(OCH_3)_8$ (НПВО, ацетонитрил), cm^{-1} : 3041–2973 $\nu(C-H)$, 1653–1378 (колебания порфиринового и бензольных циклов), 1271–1263 $\nu(C_{Ph}-O-C)$, 1168 $\nu(C-O, -OCH_3)$, 1042 $\nu(C_{Ph}-O-C)$, 729–655 $\nu(C-N)$, 457 $\nu(Co-N_p)$. MALDI-TOF: $m/z = 911.86$ для $[C_{52}H_{44}N_4O_8Co]^+$.

Электронные спектры поглощения регистрировали на приборе Varian Cary 50 в диапазоне 350–800 нм при 295 К с использованием кварцевых кювет толщиной 1 см. ИК-спектры получены методом НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения) на спектрометре Bruker Vertex V80 с помощью приставки Harrick MVP2 SeriesTM (материал призмы – алмаз) в диапазоне частот 4000–400 cm^{-1} (по 64 сканирования в среднем) с разрешением 2 cm^{-1} при стандартной температуре в ацетонитриле.

Масс-спектры (MALDI-TOF) регистрировали на времяпролетном масс-спектрометре с матрично-ассоциированной лазерной десорбцией Axima Confidence.

В работе использовали пероксид водорода (30%), ацетонитрил (99.8%), каротин (97%) и ликопин (Ph. s. s.) производства Sigma-Aldrich.

Кинетические параметры реакции получены с использованием методики [29]. Эффективные константы скорости ($k_{эф}$) и константы скорости реакции окисления каротина (k_v) при 295 К определены с учетом изменения оптической плотности (A) реакционной смеси путем оптимизации зависимостей $lg(A_0 - A_\infty)/(A_\tau - A_\infty) - \tau$ и $lgk_{эф} - lgC_{тетрапер}^0$ (A_0 , A_τ и A_∞ – оптическая плотность на рабочих длинах волн при $\lambda_{max} = 480$ и 473 нм (для каротина и ликопина) в начальный, текущий момент времени и в конце реакции соответственно) при постоянной концентрации исходного соединения и пероксида водорода ($C_{H_2O_2} = 1.4$ моль/л) и различных концентрациях каротина ($C_{сар} = 2.3 \times 10^{-4} - 5.9 \times 10^{-4}$ моль/л) и ликопина ($C_{лик} = 4.9 \times 10^{-5} - 1.35 \times 10^{-4}$ моль/л). Порядок по тетраперену устанавливали по тангенсу угла наклона линейной зависимости $lgk_{эф} - lgC_{тетрапер}^0$. Оптимизацию

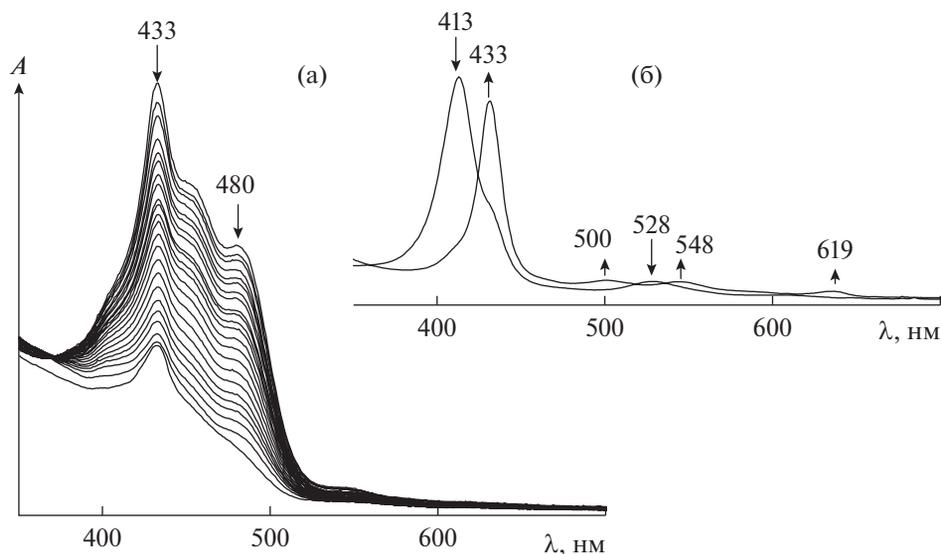


Рис. 1. Изменение ЭСП каротина ($C_{\text{car}} = 4.86 \times 10^{-4}$ моль/л) в реакции с пероксидом водорода ($C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1.4$ моль/л) в присутствии $\text{Co}^{\text{II}}\text{TRP}(\text{OCH}_3)_8$ ($C_{\text{Co}^{\text{II}}\text{TRP}(\text{OCH}_3)_8} = 5.4 \times 10^{-6}$ моль/л) в ацетонитриле при 295 К (а); изменение ЭСП $\text{Co}^{\text{II}}\text{TRP}(\text{OCH}_3)_8$ при активации пероксида водорода (б).

проводили с использованием метода наименьших квадратов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Каротиноиды по механизму действия являются тушителями активных форм кислорода и оказывают профилактическое действие в отношении целого ряда заболеваний, которые связаны с нарушением уровня пероксидного окисления липидов клеточных мембран и других свободнорадикальных процессов в организме. Самым активным из группы каротиноидов является ликопин. Данные по влиянию β -каротина на окисление биологически активных субстратов имеют противоречивый характер, поскольку наряду с антиокислительным действием обнаружены и проокислительные эффекты. Считается, что антиокислительное и антирадикальное действие β -каротина проявляется только при малых парциальных давлениях кислорода. В связи с этим реакции окисления β -каротина под действием свободных радикалов активно изучаются как в водной среде, так и в органических растворителях. Время окислительного разложения β -каротина сильно зависит от природы окислителя и среды [24, 30–32].

Каталитическая активность порфиринов металлов в окислении каротиноидов пероксидами недостаточно изучена и представлена в единичных работах. Авторами [19, 23, 25, 32] исследованы реакции окислительного разложения каротина третбутилгидропероксидом в гексане и *мета*-хлорнадбензойной кислотой в бензоле в

присутствии тетради-хлорофенилпорфирин рутения(II) и карбонил(5,10,15,20-тетра-2,4,6-триметилфенилпорфирин) рутения(II) в качестве соокислителей. Установлено, что порфирилаты рутения вступают в реакцию в активной оксоформе $\text{O}=\text{Ru}(\text{IV})$. В работах [19, 23] показано, что активной окислительной частицей в системе димерный комплекс железа(IV)–трет-бутилгидропероксид–каротиноид является оксоформа $\text{O}=\text{FeP}^+=\text{C}=\text{FeP}$ ($\text{P} = \text{TAP}, \text{Pc}$). Поэтому следует ожидать, что при активации пероксида водорода порфирином кобальта(II) образуется окисленная форма комплекса, способная участвовать в разложении тетратерпенов.

Добавление пероксида водорода ($C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1.4$ моль/л) к раствору порфирина кобальта(II) в ацетонитриле ($C_{\text{Co}^{\text{II}}\text{TRP}(\text{OCH}_3)_8} = 5.4 \times 10^{-6}$ моль/л) приводит к изменению ЭСП комплекса. Наблюдается bathochromное смещение полос при 413 и 528 нм на 20 нм с одновременным появлением полос при 500 и 619 нм (рис. 1). Подобная трансформация ЭСП ($\lambda_{\text{max}} = 433, 500, 548$ и 619 нм) свидетельствует об образовании двуокисленной формы исходного комплекса с радикалом на макроцикле. Механизм формирования высокоокисленных форм порфиринов металлов под действием пероксидов подробно описан в литературе [10, 19, 21–23, 27, 33–37]. Следует отметить, что через минуту в реакционной смеси визуально наблюдается выделение кислорода. В ЭСП этот факт отражается нарушением монотонности спектральной кривой в результате возникновения низкоин-

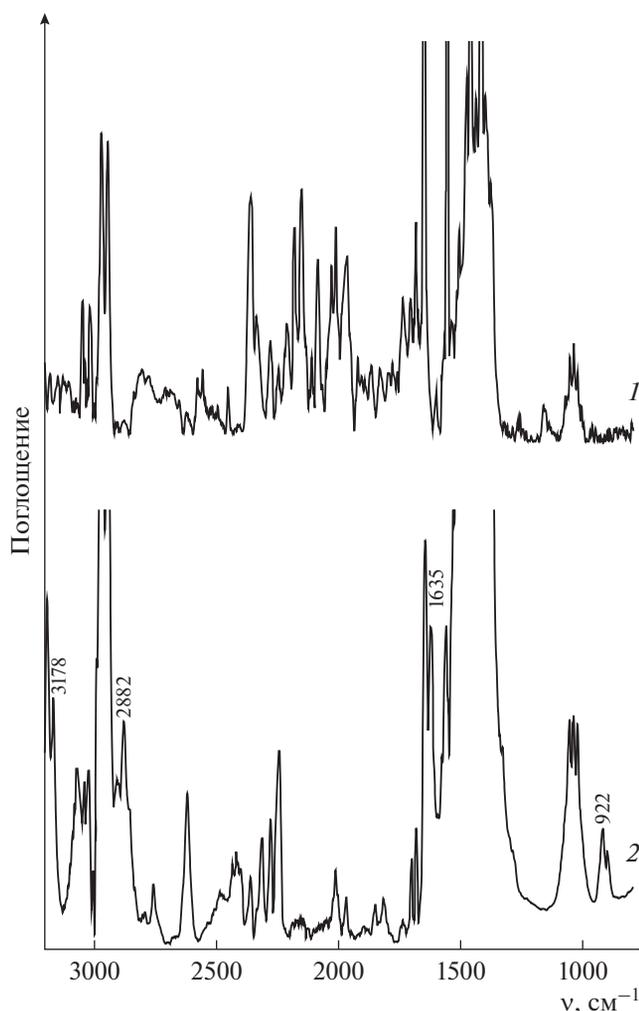


Рис. 2. ИК-спектры (ацетонитрил) $\text{Co}^{\text{II}}\text{TPP}(\text{OCH}_3)_8$ (1) и реакционной смеси $\text{Co}^{\text{II}}\text{TPP}(\text{OCH}_3)_8$ с H_2O_2 (2) ($C_{\text{Co}^{\text{II}}\text{TPP}(\text{OCH}_3)_8} = 9.5 \times 10^{-6}$ моль/л, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 8 \times 10^{-1}$ моль/л).

тенсивных хаотических дискретных флуктуаций. Образование двуокисленной формы комплекса кобальта подтверждается методами ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии. В ИК-спектре реакционной смеси после добавления H_2O_2 ($C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1.0$ моль/л) имеют место полосы колебаний $\nu(\text{C}-\text{N}) = 3178, 2882 \text{ см}^{-1}$ в $-\text{OCH}_2^{\cdot}$ и полоса при 1635 см^{-1} , соответствующая колебаниям связей $\text{C}=\text{O}$ в хинонах [38, 39]. Наблюдается также полоса $\nu(\text{O}-\text{O})$ с частотой 922 см^{-1} [40], характерная для пероксогруппы, но не в составе пероксида водорода [41–43] (рис. 2).

В масс-спектре реакционной смеси ($C_{\text{CoTPP}(\text{OCH}_3)_8} = 5.4 \times 10^{-6}$ моль/л, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1.29 \times 10^{-1}$ моль/л) наблюдаются сигналы молекулярных пиков $m/z = 913.9, 929.8, 944.8$ и 960.8 , соот-

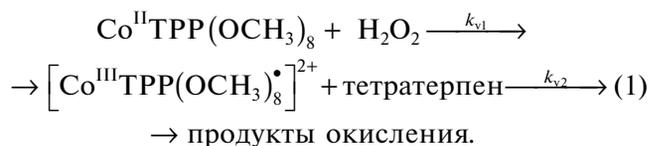
ветствующие ионной форме комплексов $(\text{OH})\text{CoTPP}(\text{OCH}_3)_7(\text{O})$, $(\text{OH})\text{CoTPP}(\text{OCH}_3)_7(\text{OO})$, $(\text{OH})\text{CoTPP}(\text{OCH}_3)_7(\text{OCH}_2\text{OH})$ и $(\text{OH})\text{CoTPP}(\text{OCH}_3)_7(\text{OCH}_2\text{OOH})$ (рис. 3).

Полученные данные свидетельствуют о том, что в результате активации пероксида водорода образуется двуокисленная форма с радикалом на метокси группе $-\text{OCH}_2^{\cdot}$, которая под действием кислорода воздуха быстро трансформируется в радикал типа $^{\cdot}\text{OOR}$. Такие радикалы очень активны и способны окислять пероксид водорода до H_2O и O_2 , что и наблюдается в ходе реакции. Соединения, обнаруженные методом масс-спектрометрии (рис. 3), являются интермедиатами и продуктами этого редокс-процесса.

Образование двуокисленной формы порфирина кобальта(II) в рассматриваемых условиях происходит мгновенно, поэтому после регистрации ее ЭСП в раствор добавляли тетраерпен – каротин ($C_{\text{car}} = 2.3 \times 10^{-4} - 5.9 \times 10^{-4}$ моль/л) и ликопин ($C_{\text{лик}} = 4.9 \times 10^{-5} - 1.35 \times 10^{-4}$ моль/л) и фиксировали изменения во времени оптической плотности в ЭСП смеси при 480 и 473 нм для каротина и ликопина соответственно (рис. 1). Степень деградации тетраерпенов в реакции окисления составляет 98% в течение 2–4 ч. В отсутствие порфирина кобальта(II) изменения в ЭСП смеси незначительные, деградация субстрата за 24 ч составляет лишь 5%.

Следует отметить, что окисление каротина идет параллельно с окислением пероксида водорода. Выделение O_2 наблюдается в течение всей реакции. А вот при добавлении ликопина выделение кислорода прекращается через 1–2 мин.

С учетом спектральных характеристик окисление тетраерпенов пероксидом водорода в присутствии порфирина кобальта(II) описывается уравнением:



Эффективные константы скорости реакции формально первого порядка ($\lg k_{\text{эф}}$) в системе двуокисленная форма порфирина кобальта(II)–тетраерпен–ацетонитрил при постоянной концентрации комплекса коррелируют с $\lg C_{\text{тетраерп}}$ (рис. 4). Из линейной зависимости $\lg k_{\text{эф}}$ от $\lg C_{\text{тетраерп}}$ по уравнению (2) определены порядки по субстратам ($n = 0$ для каротина и $n = 1$ для ликопина) с помощью константы скорости реакции (табл. 1):

$$\lg k_{\text{эф}} = \lg k_v + n \lg C_{\text{тетраерп}} \quad (2)$$

Кинетические параметры, полученные в ходе исследований, позволяют записать скорость ре-

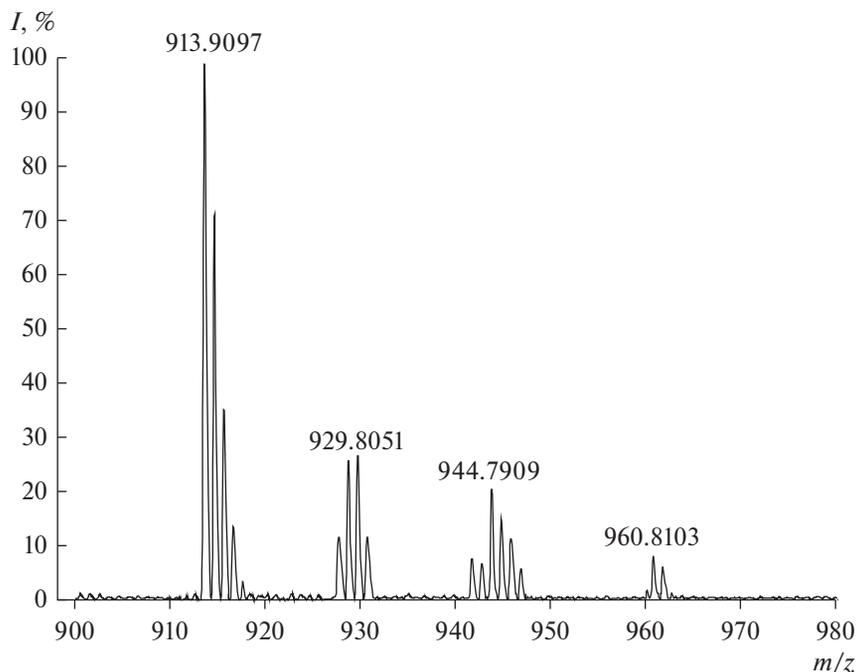


Рис. 3. Масс-спектр комплекса $\text{Co}^{\text{II}}\text{TPP}(\text{OCH}_3)_8$ с H_2O_2 .

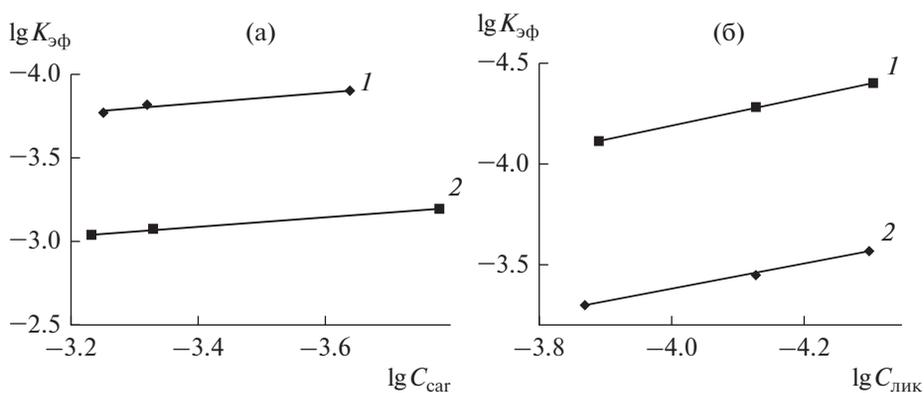


Рис. 4. Зависимость $k_{\text{эф}}-f(C_{\text{тетратерп}})$ для реакции окисления тетратерпенов пероксидом водорода ($C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1.4$ моль/л) в присутствии $\text{Co}^{\text{II}}\text{TPP}(\text{OCH}_3)_8$ ($C_{\text{Co}^{\text{II}}\text{TPP}(\text{OCH}_3)_8} = 5.4 \times 10^{-6}$ моль/л) без имидазола (1), с имидазолом (2) ($C_{\text{Im}} = 3.5 \times 10^{-3}$ моль/л) в ацетонитриле при 295 К: а – окисление каротина ($C_{\text{сар}} = 1.67 \times 10^{-4} - 5.87 \times 10^{-4}$ моль/л), б – окисление ликопина ($C_{\text{лик}} = 4.94 \times 10^{-5} - 1.35 \times 10^{-4}$ моль/л).

акции окисления тетратерпенов в виде уравнений:

$$-dC_{\text{сар}}/d\tau = kC_{\text{радикал.форма}} \quad (3)$$

$$-dC_{\text{лик}}/d\tau = kC_{\text{радикал.форма}}C_{\text{лик}} \quad (4)$$

Окислительное разложение каротиноидов представляет собой сложный и многостадийный процесс, в результате которого образуются такие интермедиаты, как моно- и бирадикальные формы, апокаротеналы, эпоксиды, аполикопины, аполикопиналы и др., ведущие к образованию

множества низкомолекулярных продуктов [24–27, 30–32, 44]. Нулевой порядок по каротину можно объяснить участием в лимитирующей стадии реакции не исходного соединения, а продуктов его первичного окисления. В работе [27] при изучении реакций такого типа в среде органических растворителей под действием различных окислителей был также установлен нулевой порядок по β -каротину.

Анализ кинетических данных (табл. 1) показывает, что окисление ликопина идет в 20 раз быстрее,

Таблица 1. Кинетические параметры реакции окисления тетратерпенов пероксидом водорода в присутствии порфирина кобальта(II) в ацетонитриле при 295 К

$C_{\text{сат}} \times 10^4$, моль/л	$k_{\text{эф}} \times 10^4$, с ⁻¹
$C_{\text{Co}^{\text{II}}\text{TRP}(\text{OCH}_3)_8} = 5.4 \times 10^{-6}$ моль/л, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1.40$ моль/л	
2.31	1.26
4.80	1.53
5.63	1.70
$k_v = 1.70 \times 10^{-3}$ с ⁻¹ моль ⁻¹ л ¹	
$C_{\text{Co}^{\text{II}}\text{TRP}(\text{OCH}_3)_8} = 5.4 \times 10^{-6}$ моль/л, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1.40$ моль/л, $C_{\text{Im}} = 3.5 \times 10^{-3}$ моль/л	
1.67	6.39
4.69	8.48
5.87	9.10
$k_v = 7.20 \times 10^{-3}$ с ⁻¹ моль ⁻¹ л ¹	
$C_{\text{лик}} \times 10^5$, моль/л $k_{\text{эф}} \times 10^5$, с ⁻¹	
$C_{\text{Co}^{\text{II}}\text{TRP}(\text{OCH}_3)_8} = 5.4 \times 10^{-6}$ моль/л, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1.40$ моль/л	
4.94	3.98
7.46	5.29
12.90	7.72
$k_v = 3.70 \times 10^{-2}$ с ⁻¹ моль ⁻¹ л ¹	
$C_{\text{Co}^{\text{II}}\text{TRP}(\text{OCH}_3)_8} = 5.4 \times 10^{-6}$ моль/л, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1.40$ моль/л, $C_{\text{Im}} = 3.5 \times 10^{-3}$ моль/л	
4.94	27.40
7.46	36.39
13.50	51.00
$k_v = 1.32 \times 10^{-1}$ с ⁻¹ моль ⁻¹ л ¹	
$C_{\text{Co}^{\text{II}}\text{TRP}} = 6.8 \times 10^{-6}$ моль/л, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1.40$ моль/л	
4.51	1.54
6.43	1.63
11.20	1.94
$k_v = 1.65 \times 10^{-4}$ с ⁻¹ моль ⁻¹ л ¹	

чем каротина. Данный факт хорошо согласуется с электрохимическими исследованиями окисления природных каротиноидов. В работе [45] показано, что первый и второй потенциалы окисления ликопина $E^0 = 0.50$ и 0.52 В, а для каротина $E^0 = 0.54$ и 0.55 В соответственно.

Следует также учесть, что определенный вклад в скорость процесса окислительного разложения β -каротина вносят активные интермедиаты, образованные в результате окисления пероксида водорода активной формой порфирина кобальта(III) с радикалом на метоксигруппе ($\cdot\text{OOR}$). Эта реакция идет параллельно, и интермедиаты

могут принимать участие в окислении субстрата. Выступая инициаторами свободнорадикальных реакций, эти соединения сами становятся уязвимыми и подвергаются мономолекулярному или индуцированному распаду. Кроме того, активными интермедиатами реакции могут быть бирадикалы Крига [27], способные участвовать в дальнейшем окислении как в свободном виде, так и будучи координированными на катионе металла комплекса. Поэтому константа скорости окисления каротина является суммарной величиной. При разложении ликопина параллельной реакции окисления пероксида водорода не наблюдается. Причина этого в быстрой нейтрализации ликопином радикала $\cdot\text{OOR}$, локализованного на периферии порфирина кобальта.

Окисление тетратерпенов, сопровождаемое частичным разрушением порфиринового хромофора комплекса, подобно ферментативному распаду гемма крови и деструкции хлорофилла [46, 47]. Оно связано с нарушением сопряженности в π -системе и разрывом одного из метиновых мостиков тетрапиррольного кольца по α - или мезо-положению за счет локализации в этом месте радикала или низкомолекулярного радикального фрагмента. В результате образуется нециклический тетрапиррол. Далее происходит его фрагментация до низкомолекулярных соединений [48, 49]. Степень деградации порфирина кобальта за время реакции окислительного разложения тетратерпенов составляет 10–15%. Конечный спектр реакционной смеси после окисления тетратерпенов соответствует двуокисленной форме порфирина кобальта $[\text{Co}^{\text{III}}\text{TRP}(\text{OCH}_3)_8]^{\cdot 2+}$. Восстановленную форму комплекса зафиксировать не удалось из-за высокой скорости образования радикальной формы.

Активность формы $[\text{Co}^{\text{III}}\text{TRP}(\text{OCH}_3)_8]^{\cdot 2+}$ подтверждается дальнейшим протеканием реакции разложения тетратерпенов без добавок пероксида водорода. При последующем добавлении в конечный раствор очередной порции субстрата появившиеся вновь полосы β -каротина и ликопина при 480 и 473 нм снова исчезают с сохранением полос окисленной формы комплекса, интенсивность которых существенно уменьшается после проведения 5 циклов. Константа скорости окислительного разложения тетратерпенов при этом практически не изменяется, о чем свидетельствуют кинетические кривые процесса (рис. 5).

Как известно, находящиеся в *транс*-положении к активному центру аксиальные лиганды на катионе металла определяют активность макроциклических тетрапиррольных соединений при связывании и транспортировке газов, переносе электронов и катализе [4, 5, 8, 50–52]. Поэтому было исследовано

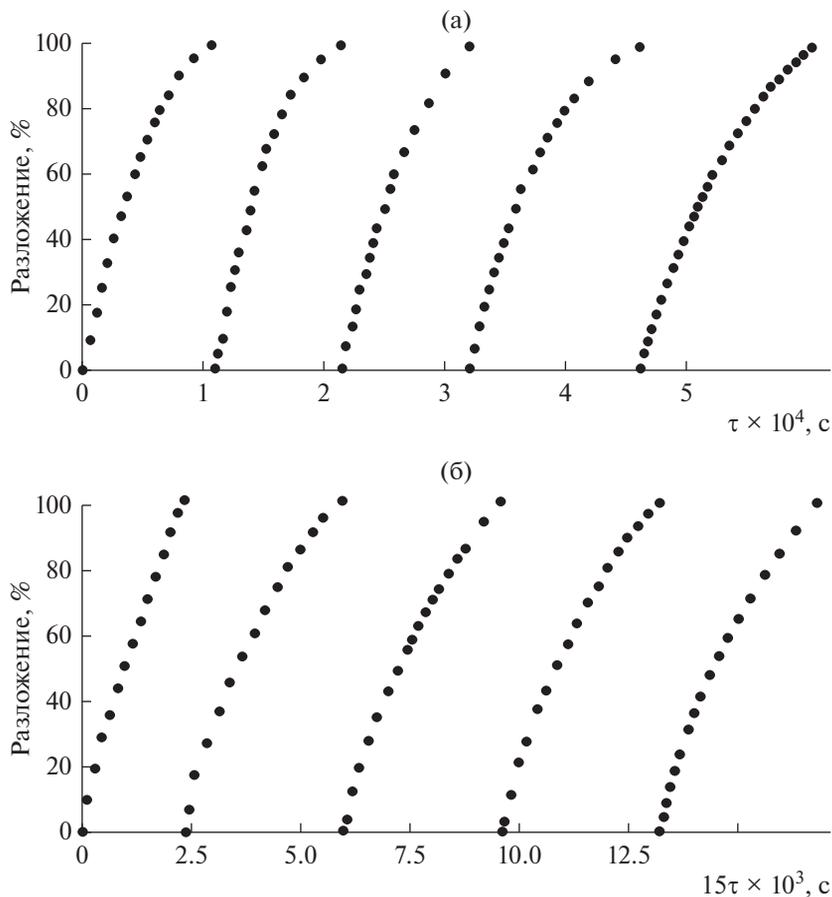


Рис. 5. Кинетические кривые реакции окислительного разложения ликопина ($C_{\text{лик}} = 7.46 \times 10^{-5}$ моль/л) пероксидом водорода ($C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1.4$ моль/л) в присутствии $\text{Co}^{\text{II}}\text{TPP}(\text{OCH}_3)_8$ ($C_{\text{Co}^{\text{II}}\text{TPP}(\text{OCH}_3)_8} = 5.4 \times 10^{-6}$ моль/л) при периодическом добавлении субстрата в реакцию смесь: а – без добавления имидазола, б – с добавлением имидазола ($C_{\text{Im}} = 3.5 \times 10^{-3}$ моль/л).

влияние присутствия имидазола на скорость окислительной деструкции тетратерпенов. Введение имидазола (Im , $C_{\text{Im}} = 3.5 \times 10^{-3}$ моль/л) в состав координационной сферы соединения сопровождается образованием донорно-акцепторного комплекса [53, 54]. Добавление пероксида водорода ведет к его окислению и образованию активной формы (ЭСП, $\lambda_{\text{max}} = 433, 546$ и 616 нм). Скорость реакции окислительного разложения тетратерпенов с участием этой частицы увеличивается в несколько раз (табл. 1). Однако донорно-акцепторный комплекс при активации пероксида водорода образует форму, которая не окисляет H_2O_2 до H_2O и O_2 . Устойчивость активной частицы подтверждается дальнейшим протеканием реакции окисления тетратерпенов без дополнительных добавок пероксида водорода с практически равными скоростями (рис. 5). Следует отметить, что введение имидазола стабилизирует комплекс, и его дегградация составляет не более 2% при проведении 5 циклов окисления субстратов. Природа

активной формы лигандированного порфирина-та кобальта является предметом отдельного исследования, которое будет проведено нами в дальнейшем.

Для установления зависимости каталитической активности от наличия дополнительных редокс-активаторов, а именно метоксильных заместителей, нами изучена реакция окислительного разложения ликопина ($C_{\text{лик}} = 4.5 \times 10^{-5} - 1.12 \times 10^{-4}$ моль/л) пероксидом водорода ($C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1.4$ моль/л) в присутствии незамещенного тетрафенилпорфирина кобальта(II) (CoTPP , $C_{\text{CoTPP}} = 6.8 \times 10^{-6}$ моль/л). Окисленный комплекс $[\text{CoTPP}^{\cdot}]^{2+}$ имеет ЭСП ($\lambda_{\text{max}} = 431, 498, 546, 616$ нм), сходный со спектром $[\text{Co}^{\text{III}}\text{TPP}(\text{OCH}_3)_8]^{\cdot 2+}$. Это свидетельствует об одинаковом электронном состоянии молекул. Однако электрохимическое исследование показывает, что второй потенциал, при котором идет окисление порфиринового лиганда $\text{L} \leftrightarrow \text{L}^+$ для

CoTPP ($E_{1/2} = 1.19$ В, радикал локализуется на порфириновом кольце [55]) значительно выше, чем для CoTPP(OCH₃)₈ ($E_{1/2} = 0.62$ В, радикал локализуется на СН₃O-заместителе). Эти данные позволяют говорить о разной локализации радикала в макроцикле. Комплекс [CoTPP*]²⁺ не является такой активной частицей [56], как [Co^{III}TPP(OCH₃)₈]²⁺, и не окисляет пероксид водорода до H₂O и O₂. Скорость реакции окисления ликопина с участием CoTPP почти на два порядка ниже, чем в присутствии CoTPP(OCH₃)₈ (табл. 1). Порядок по ликопину в этом случае равен 0.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наличие метоксигрупп, выступающих в качестве редокс-активаторов, и изменение состава координационного центра путем введения дополнительных лигандов оказывают существенное влияние на каталитическую активность порфирина кобальта(II) в реакции разложения тетратерпенов. Высокая реакционная способность двуокисленной радикальной формы порфирина кобальта в отношении пероксида водорода и активной формы лигандированного комплекса кобальта в окислительной деструкции тетратерпенов позволяет рассматривать эти соединения в качестве перспективных катализаторов окислительных процессов и моделей природных ферментов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-03-00369-а). Исследование тетрафенилпорфирина кобальта(II) выполнено при поддержке Минобрнауки России по государственному заданию № 01201260482. ИК-спектры получены на оборудовании центра коллективного пользования “Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Patel M., Day B.J. // Trends Pharmacol. Sci. 1999. V. 20. № 9. P. 359. [https://doi.org/10.1016/S0165-6147\(99\)01336-X](https://doi.org/10.1016/S0165-6147(99)01336-X)
2. Dismukes G.C. // Chem. Rev. 1996. V. 96. № 7. P. 2909. <https://doi.org/10.1021/cr950053c>
3. Avdeev M.V., Bagri, E.I., Maravin G.B. et al. // Kinet. Catal. 2002. V. 43. № 1. P. 38. [Авдеев М.В., Багрий Е.И., Маравин Г.В. и др. // Кинетика и катализ. 2002. Т. 43. № 1. С. 43.] <https://doi.org/10.1023/A:1014240927361>
4. Capobianchi A., Paoletti A.M., Rossia G. et al. // Sens. Actuators, B. 2009. V. 142. № 1. P. 159. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.08.021>
5. Zanotti G., Angelini N., Notarantonio S. et al. // Int. J. Photoenergy. 2010. V. 2010. Article ID 136807. <https://doi.org/10.1155/2010/136807>
6. Yusubov M.S., Celik C., Geraskina M.R. et al. // Tetrahedron Lett. 2014. V. 55. № 41. P. 5687. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2014.08.070>
7. Chapman C.M., Pruneau J.M., Laverack C.A. et al. // App. Catal., A. 2016. V. 510. P. 204. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.11.031>
8. Oszajca M., Franke A., Brindell M. et al. // Coord. Chem. Rev. 2016. V. 306. Part 2. P. 483. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.01.013>
9. Quesne M.G., Senthilnathan D., Singh D. et al. // ACS Catal. 2016. V. 6. № 4. P. 2230. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02720>
10. Zaitseva S.V., Zdanovich S.A., Kudrik E.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 9. P. 1257. [Зайцева С.В., Зданович С.А., Кудрик Е.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62. № 9. С. 1265.] <https://doi.org/10.1134/S0036023617090194>
11. Tyulyaeva E.Yu. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 14. P. 1775. <https://doi.org/10.1134/S0036023619140110>
12. Bharati S.L., Sarma C., Hazarika P.J. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 3. P. 335. <https://doi.org/10.1134/S0036023619030045>
13. Bajju G.D., Devi G., Ahmed A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 6. P. 734. <https://doi.org/10.1134/S0036023619060044>
14. Song E., Shi C., Anson F.C. // Langmuir. 1998. V. 14. № 15. P. 4315. <https://doi.org/10.1021/la980084d>
15. Shi C., Anson F.C. // Inorg. Chem. 1998. V. 37. № 5. P. 1037. <https://doi.org/10.1021/ic971255p>
16. Милаева Е.П. // Рос. хим. журн. 2004. Т. 48. № 4. С. 20.
17. Troja'nek A., Langmaier J., Samec Z. // Electrochem. Commun. 2006. V. 8. № 3. P. 475. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.01.004>
18. Antonova N.A., Osipova V.P., Kolyada M.N. et al. // Macroheterocycles. 2010. V. 3. № 2–3. P. 139. [Антонова Н.А., Осипова В.П., Коляда М.Н. и др. // Макрогетероциклы. 2010. Т. 3. № 2–3. С. 139.] <https://doi.org/10.6060/mhc2010.2-3.139>
19. Zaitseva S.V., Simonova O.R., Zdanovich S.A., Koifman O.I. // Macroheterocycles. 2018. V. 11. № 1. P. 29. [Симонова О.Р., Зайцева С.В., Зданович С.А., Коифман О.И. // Макрогетероциклы. 2018. V. 11. № 1. P. 29.] <https://doi.org/10.6060/mhc180173s>
20. Grishina E.S., Kudrik E.V., Makarova A.S. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2016. V. 90. № 3. P. 704. [Гришина Е.Г., Макарова А.С., Кудрик Е.В. и др. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 3. С. 477.] <https://doi.org/10.1134/S0036024416030134>
21. Simonova O.R., Zaitseva S.V., Tyulyaeva E.Yu. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 4. P. 508. [Симонова О.Р., Зайцева С.В., Тюляева Е.Ю. и др. // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62. № 4. С. 509.] <https://doi.org/10.1134/S0036023617040179>

22. Zaitseva S.V., Tyulyaeva E.Yu., Simonova O.R. et al. // J. Coord. Chem. 2018. V. 71. № 16–18. P. 2995. <https://doi.org/10.1080/00958972.2018.1506109>
23. Zaitseva S.V., Tyulyaeva E.Yu., Zdanovich S.A., Koifman O.I. // J. Mol. Liq. 2019. V. 287. P. 111023. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111023>
24. Malakhova M.V., Orlova V.F., Karpov V.A. et al. // Bull. Exp. Bio. Med. Biophys. Biochem. 1998. V. 126. № 3. P. 928. <https://doi.org/10.1007/BF02447377>
25. Caris-Veyrat C., Amiot M.-J., Ramasseul R., Marchon J.-C. // New J. Chem. 2001. V. 25. № 2. P. 203. <https://doi.org/10.1039/B008378J>
26. Kodis G., Liddell P.A., Moore A.L. et al. // J. Phys. Org. Chem. 2004. V. 17. № 9. P. 724. <https://doi.org/10.1002/poc.787>
27. de Jesus Benevides C.M., da Cunha Veloso M.C., de Paula Pereira P.A., de Andrade J.B. // Food Chem. 2011. V. 126. № 3. P. 927. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.11.082>
28. Adler A.D., Longo F.R., Kampas F., Kim J. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1970. V. 32. № 7. P. 2443. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(70\)80535-8](https://doi.org/10.1016/0022-1902(70)80535-8)
29. Экспериментальные методы химической кинетики / Под ред. Эмануэля Н.М., Сергеева Г.Б. М.: Высш. шк., 1980. 375 с.
30. Kennedy T.A., Liebler D.C. // Chem. Res. Toxicol. 1991. V. 4. № 3. P. 290. <https://doi.org/10.1021/tx00021a005>
31. Yamauchi R., Miyake N., Inoue H., Kato K. J. // Agric. Food Chem. 1993. V. 41. № 5. P. 708. <https://doi.org/10.1021/jf00029a005>
32. French R.R., Holzer P., Leuenberger M.G., Woggon W.-D. // Angew. Chem. Int. Ed. 2000. V. 39. № 7. P. 1267. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(20000403\)39:7<1267::AID-ANIE1267>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(20000403)39:7<1267::AID-ANIE1267>3.0.CO;2-7)
33. Isci U., Dumoulin F., Sorokin A.B., Ahsen V. // Turk. J. Chem. 2014. V. 38. P. 923. <https://doi.org/10.3906/kim-1407-47>
34. Sorokin A.B., Kudrik E.V. // Catalysis Today. 2011. V. 159. № 1. P. 37. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.06.020>
35. Makarova A.S., Kudrik E.V., Makarov S.V., Koifman O.I. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2014. V. 18. № 7. P. 604. <https://doi.org/10.1142/S1088424614500369>
36. Afanasiev P., Sorokin A.B. // Acc. Chem. Res. 2016. V. 49. № 4. P. 583. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00458>
37. Colomban C., Kudrik E.V., Tyurin D. V. et al. // Dalton Trans. 2015. V. 44. № 5. P. 2240. <https://doi.org/10.1039/c4dt03207a>
38. Patil A.O., Curtin D.Y., Paul I.C. // J. Am. Chem. Soc. 1984. V. 106. № 2. P. 348. <https://doi.org/10.1021/ja00314a017>
39. Yoshida R., Isozaki K., Yokoi T. et al. // Org. Biomol. Chem. 2016. V. 14. № 31. P. 7468. <https://doi.org/10.1039/c6ob00969g>
40. Oxley J., Smith J., Brady J. et al. // Appl. Spectrosc. 2008. V. 62. № 8. P. 906. <https://doi.org/10.1366/000370208785284420>
41. Pettersson M., Tuominen S., Räsänen M. // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. № 6. P. 1166. <https://doi.org/10.1021/jp962946u>
42. Amanullah S., Singha A., Dey A. // Coord. Chem. Rev. 2019. V. 386. P. 183. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.01.021>
43. Kitagawa T., Ozaki Y. // Metal Complexes with Tetrapyrrole Ligands I. / Ed. Buchler J.W. Berlin: Springer, 1987. P. 71. <https://doi.org/10.1007/BFb0036790>
44. Carail M., Caris-Veyrat C. // Pure Appl. Chem. 2006. V. 78. № 7. P. 1493. <https://doi.org/10.1351/pac200678071413>
45. Liu D., Gao Y., Kispert L.D. // J. Electroanal. Chem. 2000. V. 488. № 2. P. 140. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(00\)00205-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(00)00205-9)
46. Sugishima M., Sakamoto H., Higashimoto Y. et al. // J. Biol. Chem. 2003. V. 278. № 34. P. 32352. <https://doi.org/10.1074/jbc.M303682200>
47. Zhang H., Liu N., Zhao J. et al. // Chemosphere. 2019. V. 223. P. 659. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.135>
48. Müller T., Rafelsberger M., Vergeiner C., Kräutler B. // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. V. 50. № 45. P. 10724. <https://doi.org/10.1002/anie.201103934>
49. Simonova O.R., Zaitseva S.V., Koifman O.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. V. 86. № 6. С. 1322. [Симонова О.Р., Зайцева С.В., Коифман О.И. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86. № 6. С. 992.] <https://doi.org/10.1134/S1070363216060177>
50. Zaitseva S.V., Zdanovich S.A., Tyulyaeva E.Yu. et al. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2016. V. 20. № 5. P. 639. <https://doi.org/10.1142/S1088424616500474>
51. Zaitseva S.V., Zdanovich S.A., Kudrik E.V., Koifman O.I. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 9. P. 1257 [Зайцева С.В., Зданович С.А., Кудрик Е.В., Коифман О.И. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 9. С. 1265.] <https://doi.org/10.1134/S0036023617090194>
52. Motorina E.V., Mozhzhukhina E.G., Lomova T.N. // J. Struct. Chem. 2018. V. 59. № 8. P. 1880. [Моторина Е.В., Можжухина Е.Г., Ломова Т.Н. // Журн. структур. химии. 2018. Т. 59. № 8. С. 1942.] <https://doi.org/10.1134/S0022476618080164>
53. Zakavi S., Talebzadeh S., Rayati S. // Polyhedron. 2012. V. 31. № 1. P. 368. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2011.09.038>
54. Zaitseva S.V., Zdanovich S.A., Koifman O.I. // Macroheterocycles. 2012. T. 5. № 1. С. 81. [Зайцева С.В., Зданович С.А., Коифман О.И. // Макрогетероциклы. 2012. Т. 5. № 1. С. 81.] <https://doi.org/10.6060/mhc2012.111149z>
55. Wolberg A., Manassen J. // J. Am. Chem. Soc. 1970. V. 92. № 10. P. 2982. <https://doi.org/10.1021/ja00713a010>
56. Wang D., Groves J.T. // PNAS. 2013. V. 110. № 39. P. 15579. <https://doi.org/10.1073/pnas.1315383110>