

**КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ДИГИДРООКСИБЕНЗОЛОВ
В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛ-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ**

Бутнина Н. П., Пшемежецкий В. С., Стом Д. И.

Проблеме моделирования ферментов, в частности фенолокисляющих энзимов, в целях изучения молекулярного механизма их действия и создания высокоеффективных катализаторов важных химических реакций и последнее время уделяется значительное внимание [1–3]. Известно, что относительно невысокую фенолоксидазную активность проявляют ионы переходных металлов, являясь тем самым наиболее простыми моделями фенол — оксидаз [4]. Более эффективными катализаторами окисления фенолов оказались комплексы меди с аминами [5] и фталоцианины кобальта, меди, железа и марганца в N,N'-диметилформамиде [6]. В водной среде комплексы Cu(II) с полиэлектролитами, содержащими аминогруппы, примерно в ~10–20 раз выше по каталитической активности ионов меди в реакции окисления гидрохинона [7]. Установлено, что каталитическое действие этих комплексов заключается не в ускорении процесса окисления гидрохинона, а в ускорении стадии окисления Cu(I) до Cu(II), протекающей в отсутствие полимерных реагентов с незначительной скоростью [7].

Для освобождения сточных вод ряда предприятий органического синтеза, целлюлозно-бумажной и коксохимической промышленности от фенолов необходимы системы, сочетающие функцию катализа процесса окисления фенольных соединений с функцией последующей сорбции или химического связывания продуктов окисления. С целью поиска таких эффективных катализаторов-сорбентов (реагентов) в настоящей работе исследована способность комплексов ряда переходных металлов с полистиленимином (ПЭИ) катализировать реакцию окисления дигидроксибензолов.

Реакцию окисления пирокатехина и гидрохинона в присутствии комплексов переходных металлов и ПЭИ проводили в 1-сантиметровой кювете при 20° в 0,05 M боратном буферном водном растворе (pH 7–10), предварительно насыщаемом кислородом в течение 10 мин. За ходом реакции следили по спектрам поглощения продуктов на спектрофотометре «Specord UV-VIS». Каталитические комплексы получали смешением водных растворов солей CuSO₄·5H₂O, Co(NO₃)₂·6H₂O, FeSO₄·7H₂O, MnSO₄ марки (ч.д. с ПЭИ разветвленного строения ($M_w=30\,000$). Пирокатехин, гидрохинон и *n*-бензохинон чистили сублимацией.

В соответствии с величинами окислительно-восстановительных потенциалов фенолов [8] во всех случаях скорость реакции окисления гидрохинона значительно превышала таковую для пирокатехина. На рис. 1 представлено изменение спектров дифенолов во времени в процессе их аутоокисления в присутствии ПЭИ. Можно видеть, что с пирокатехином не происходит никаких изменений, тогда как спектр гидрохинона заметно меняется со временем. При этом появляются полосы поглощения в видимой области с максимумом при $\lambda \sim 385$ и 500 нм. Естественно было предположить, что указанные полосы принадлежат продукту окислительной трансформации гидрохинона. Для идентификации названного продукта сопоставили его спектр со спектром первичного молекулярного продукта окисления гидрохинона — *n*-бензохинона (рис. 1, кривые 3 и 3'). Однако максимум полосы поглощения *n*-бензохинона в видимой области лежит при $\lambda \sim 435$ нм, и ε ее на ~2 порядка ниже, чем ε максимумом поглощения в спектре продукта окисления гидрохинона. Следовательно, *n*-бензохинон не является конечным продуктом реакции окисления гидрохинона в присутствии ПЭИ.

Для того, чтобы выяснить, идет ли вообще реакция через стадию образования хиноидных интермедиатов, в аналогичных условиях к раствор-

ру ПЭИ добавляли *n*-бензохинон. Спектр продукта взаимодействия *n*-бензохинона с ПЭИ (рис. 2) полностью соответствовал спектру конечного продукта аUTOокисления гидрохинона в присутствии ПЭИ (рис. 1, кривые 2), лишь скорость нарастания оптической плотности полос поглощения при $\lambda \sim 385$ нм и 500 нм для *n*-бензохинона заметно превышала таковую для гидрохинона.

В работе [8] доказано образование перекиси водорода в процессе аUTOокисления двухатомных фенолов. Взаимодействие хинонов с аминосоединениями рассматривали в ряде работ, в частности в сообщении [9].

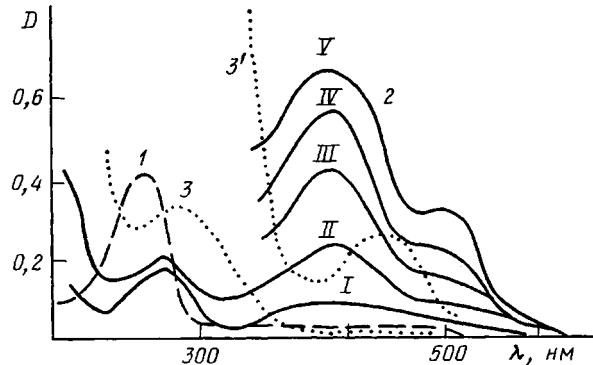
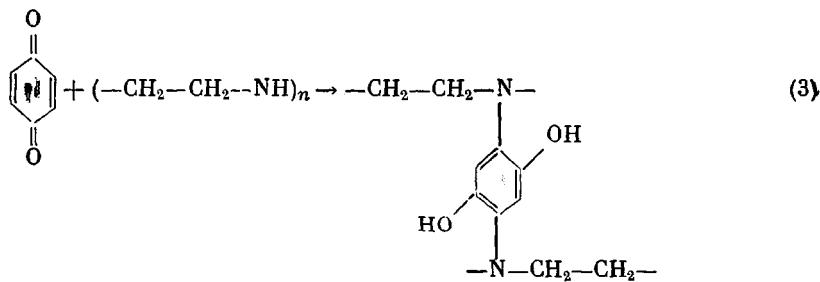
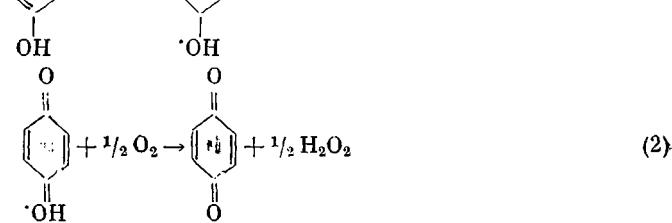
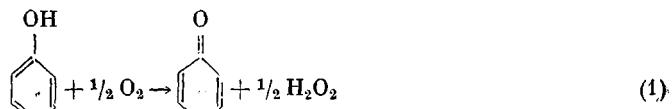
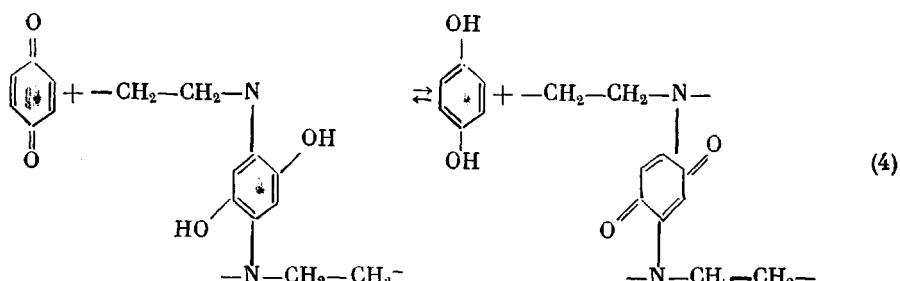


Рис. 1. УФ-спектры пирокатехина (1) и гидрохинона (2) в процессе 30-минутного аUTOокисления в присутствии ПЭИ (10^{-4} моль/л дифенола, 10^{-2} моль/л ПЭИ, боратный буфер с pH 9, насыщаемый кислородом; раствор сравнения: 10^{-2} моль/л ПЭИ в боратном буфере с pH 9). 2 – время реакции 5 (I), 10 (II), 15 (III), 20 (IV) и 30 мин (V). 3, 3' – спектры *n*-бензохинона в боратном буфере с pH 9 (10^{-3} моль/л и 10^{-2} моль/л соответственно)

На основании полученных результатов и литературных данных [8, 9] можно предположить следующий механизм реакции аUTOокисления гидрохинона в присутствии ПЭИ:





Согласно приведенной схеме, конечный продукт реакции окисления и взаимодействия с ПЭИ — трехмерный полимер, содержащий звенья бензохинона и гидрохинона. Действительно, в процессе аутоокисления наблюдается медленное выпадение из раствора окрашенного полимера, образующегося за счет межмолекулярной спивки.

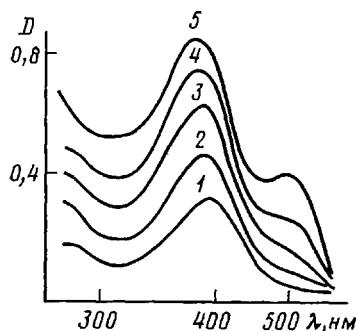


Рис. 2

Рис. 2. Спектр продукта взаимодействия *n*-бензохинона (10^{-4} моль/л) и ПЭИ (10^{-2} моль/л) в боратном буфере с pH 9. Изменение во времени 2 (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4) и 30 мин (5)

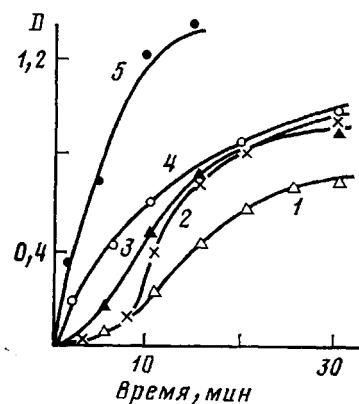


Рис. 3

Рис. 3. Кинетические кривые катализитического окисления гидрохинона: 1 — аутоокисление в присутствии ПЭИ; 2 — Cu(II) — ПЭИ; 3 — Co(II) — ПЭИ; 4 — Fe(II) — ПЭИ; 5 — Mn(II) — ПЭИ. Условия реакции: 10^{-4} моль/л гидрохинона, $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л металла, 10^{-2} моль/л ПЭИ, боратный буфер с pH 9, O_2

В присутствии комплексов переходных металлов (Cu(II), Co(II), Fe(II), Mn(II)) с ПЭИ реакция окисления фенолов становится катализитической и заметно ускоряется¹. Спектры поглощения продуктов катализитической реакции для всех комплексов идентичны спектрам поглощения продукта аутоокисления гидрохинона после его взаимодействия с ПЭИ. Кривые накопления конечного продукта реакции во времени для различных металл-полимерных комплексов представлены на рис. 3. Отклонение начального участка кривых от линейности, наблюдающееся для аутоокисления и для катализаторов Cu — ПЭИ и Co — ПЭИ, указывает на то, что стадиями, тормозящими сложный многостадийный процесс, представленный на схеме, являются реакции (3) и (4). В то же время скорость накопления в реакционной системе хинона и связанная с ним скорость дальнейших его превращений зависит от природы входящего в катализический комплекс металла. Она растет в ряду Cu < Co < Fe < Mn.

¹ О строении комплексов двухвалентных переходных металлов с ПЭИ см. в работах [10, 11].

Катализическая реакция, по-видимому, включает образование промежуточного тройного комплекса субстрат – катализатор – кислород. Механизм реакции включает передачу двух электронов от субстрата к кислороду через систему молекулярных орбиталей металла, имеющего оптимальные для такой цепи электронного переноса значения потенциалов ионизации и электроотрицательности [4]. В реализации подобного катализического процесса кислород функционирует как двухэлектронный окислитель в форме диоксигенильного комплекса [12]. При этом ион металла претерпевает поочередное окисление и восстановление [7, 12],

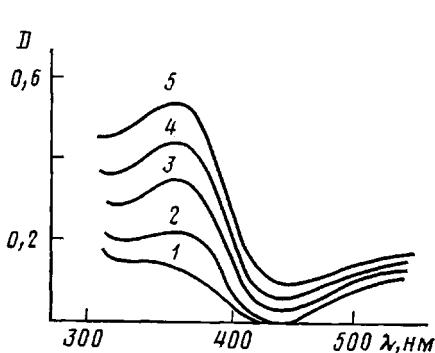


Рис. 4

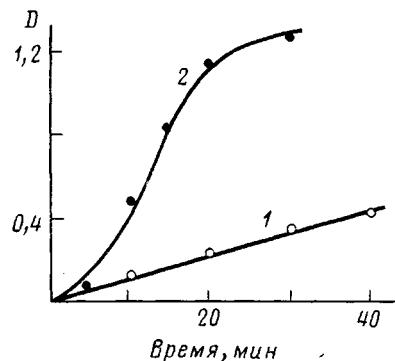


Рис. 5

Рис. 4. Спектр продукта окисления пирокатехина в присутствии комплекса Cu(II) – ПЭИ (10^{-3} моль/л пирокатехина, ПЭИ = 10^{-2} моль/л, 10^{-3} моль/л Cu(II), боратный буфер с pH 9, насыщаемый кислородом; раствор сравнения: 10^{-2} моль/л ПЭИ, 10^{-3} моль/л Cu(II) в боратном буфере с pH 9). Изменение во времени 10 (1), 20 (2), 30 (3), 40 (4) и 60 мин (5)

Рис. 5. Кинетические кривые каталитического окисления пирокатехина на комплексе Cu – ПЭИ (1) и на комплексе Mn – ПЭИ (2) (боратный буфер с pH 9, насыщение раствора O_2). $[Cu(II)] = 10^{-3}$, $[Mn(II)] = 2 \cdot 10^{-4}$, $[ПЭИ] = 10^2$ моль/л, [пирокатехин] $\cdot 10^{-3}$ (1) и $2 \cdot 10^{-4}$ (2)

которое идет через равновесные стадии формирования моноядерного диоксигенильного комплекса, взаимодействующего с дифенолом. Реакция значительно ускоряется, когда дифенол находится в форме моноаниона [2].

Как отмечалось выше, вследствие более высокого окислительно-восстановительного потенциала пирокатехин окисляется с меньшей скоростью, чем гидрохинон. Так, например, в присутствии комплексов меди, кобальта и железа с ПЭИ при выбранных условиях проведения реакции (10^{-4} моль/л фенола, $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л металла, 10^{-2} моль/л ПЭИ, pH 9, насыщение кислородом, $10-20^\circ$, 30 мин) окисления пирокатехина не наблюдали. Лишь при увеличении на порядок концентрации пирокатехина и вдвое концентрации металла можно было заметить, как и в случае гидрохинона, накопление конечного продукта реакции (рис. 4). Спектр этого продукта имеет четко выраженную полосу поглощения с максимумом 370 нм и широкую полосу в области 500 нм.

Скорость окисления пирокатехина значительно возрастает при замене ионов Cu(II) в комплексе с ПЭИ на ионы Mn(II) и приближается к скорости окисления гидрохинона в присутствии комплекса Mn – ПЭИ (рис. 5, кривая 2; рис. 4, кривая 5). Этот результат указывает на то, что окислительно-восстановительные потенциалы фенолов в комплексе Mn – ПЭИ – субстрат сближаются по сравнению с их потенциалами в водных растворах.

Таким образом, окисление фенолов в присутствии катализитических комплексов переходных металлов с полиэтиленимином идет через образо-

вание продуктов хиноидного типа, которые необратимо связываются полимером, взаимодействуя с его функциональными группами. Наиболее эффективной из рассмотренных катализитических систем является комплекс на основе двухвалентного марганца и полиэтиленимина.

ЛИТЕРАТУРА

1. Николаев Л. А. Биокатализаторы и их модели. М.: Химия, 1968.
2. Пшежецкий В. С. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: МГУ, 1978.
3. Ахрем А. А. Успехи химии, 1975, т. 14, № 5, с. 867.
4. Vorotynsev V. M., Kuznetsova E. P., Pyatnitskii Ju. I., Golodets G. I. Reac. Kinet. and Catal. Letters, 1980, v. 13, № 4, p. 373.
5. Hewitt D. G. J. Chem. Soc. C, 1971, v. 18, № 7, p. 2967.
6. Kotnari Vipin M., Tazuma James J. J. Catal., 1976, v. 41, N 1, p. 180.
7. Sato M., Inaki Y., Kondo K., Takemoto K. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1977, v. 15, № 9, p. 2059.
8. Mohsen Moussavi. Water Res., 1979, v. 13, № 12, p. 1125.
9. Pierpoint W. S. Biochem. J., 1966, v. 96, № 1, p. 567.
10. Зезин А. Б., Кабанов Н. М., Кокорин А. И., Рогачева В. Б. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 1, с. 118.
11. Пшежецкий В. С., Полинский А. С. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 23, № 2, с. 246.
12. Савицкий А. В., Нелюбин В. И. Ж. общ. химии, 1979, т. 49, № 10, с. 2304.

Научно-исследовательский институт биологии
при Иркутском государственном университете
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
30.V.1983

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

УДК 541.64:532.72

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАЦИИ НА ДИФФУЗИЮ ФОТОХРОМНЫХ ТИОИНДИГОИДНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В ПОЛИМЕРЕ

Мостославский М. А., Горбас Л. Ф., Кисилица П. П.

Диффузия молекул фотохромного красителя в полимерной матрице снижает разрешающую способность материала и уменьшает время сохранения записанной информации. В непластифицированном ПММА или ПС молекулы тиоиндигоидных красителей «зажаты» и не способны претерпевать $E \rightarrow Z$ -фотоизомеризацию.

В работе [1] исследован механизм фотоизомеризации и приведена предполагаемая формула тиоиндиго фиолетового (ТФ). Краситель ТФ, содержащий дополнительно фрагмент $-\text{NHCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, называется тиоиндиго фиолетовый С (ТФС) и является красителем-мономером.

Цель настоящей работы — сопоставление коэффициентов диффузии красителя в системах дибутилфталат — полибутилметакрилат — краситель ТФ и дибутилфталат — сополимер бутилметакрилата с ТФС. Ранее диффузия тиоиндигоидных красителей в полимерах не изучалась.

Сополимеризовали ТФС, содержащий группу $\text{NHCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, с бутилметакрилатом (БМА) при 60° в присутствии азо-бис-изобутиронитрила в хлорбензоле. Полученный сополимер выделяли трехкратным переосаждением метанолом из раствора в хлорбензоле. Аналогично получали и высушивали до постоянного веса ПБМА. ММ сополимера и ПБМА, определенные вискозиметрически [2], практически одинаковы ($7.5 \cdot 10^5$ и $7.8 \cdot 10^5$ соответственно).

В темноте 1 г сополимера (или ПБМА) растворяли в 2 мл бензола, добавляли нужное количество ДБФ (в случае полимера также нужное количество красителя ТФ), смесь наносили равномерным слоем на горизонтальную стеклянную подложку. Давали бензолу полностью испариться при комнатной температуре сначала при атмосферном давлении, а затем в вакууме.