

На рис. 1 приведены кинетические кривые окисления аскорбиновой кислоты молекулярным кислородом без катализаторов, а также в присутствии комплексных соединений $[\text{Cu}(\text{L}^1/\text{L}^2)][\text{MCl}_4]$, CuCl_2 или смесей $\text{CuCl}_2\text{—MnCl}_2$, $\text{CuCl}_2\text{—ZnCl}_2$. Согласно полученным данным, при pH 6.86 некаталитическое окисления H_2A проходит с заметной скоростью. Наибольший каталитический эффект наблюдается в присутствии в растворе CuCl_2 . Комплексные соединения $[\text{Cu}(\text{L}^1/\text{L}^2)][\text{MCl}_4]$ проявляют несколько меньшую активность, а хлориды марганца и цинка как соединения, образующие компле-

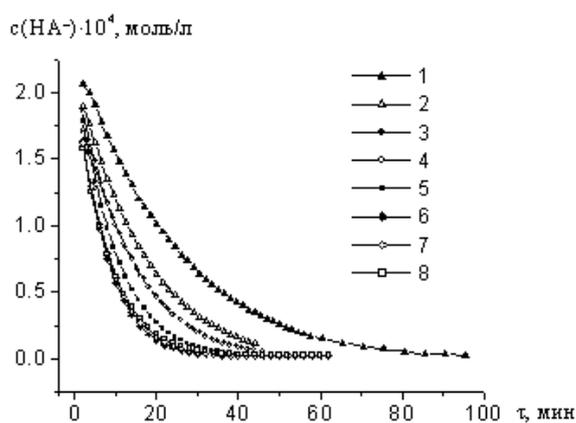


Рис. 1. Кинетические зависимости окисления аскорбиновой кислоты в присутствии гетеробиметаллических комплексов меди: 1 — без катализатора; 2 — $[\text{CuL}^1][\text{MnCl}_4]$; 3 — $[\text{CuL}^2][\text{MnCl}_4]$; 4 — $[\text{CuL}^1][\text{ZnCl}_4]$; 5 — $[\text{CuL}^2][\text{ZnCl}_4]$; 6 — смесь CuCl_2 и ZnCl_2 ; 7 — смесь CuCl_2 и MnCl_2 ; 8 — CuCl_2 . ($c_{\text{кат}} = 2 \cdot 10^{-6}$ моль/л, pH 6.86, $T = 298$ К).

ксный анион ГМК, являются малоактивными. Для всех исследованных катализаторов порядок по аскорбиновой кислоте (табл. 1) имеет различные значения, иногда существенно отличающиеся от единицы, что указывает на сложный характер процесса окисления H_2A .

Известно, что L-аскорбиновая кислота представляет собой лактон, содержащий две спиртовые группы, и является, с одной стороны, сильным восстановителем ($E^0_{\text{A}/\text{H}_2\text{A}} = 0.390$ В), а с другой — двухосновной кислотой, способной к диссоциации [6]:



Таким образом, при pH 6.86 аскорбиновая кислота в растворе находится практически полностью в виде аскорбат-моноаниона (HA^-), который достаточно быстро окисляется до дегидроаскор-

биновой кислоты (A), причем согласно [6] ряд активности имеет следующий вид: $\text{H}_2\text{A} < \text{HA}^- < \text{A}^{2-}$.

Механизм некаталитического окисления аскорбиновой кислоты молекулярным кислородом детально рассмотрен совсем недавно [10]. При нейтральных pH первой стадией процесса является взаимодействие аскорбат-моноаниона с молекулой кислорода. Затем реакция может идти по двум маршрутам, один из которых (наиболее вероятный) ведет к образованию супероксид-радикала ($\text{O}_2^{\bullet-}$) и радикала монодегидроаскорбиновой кислоты (HA^\bullet).

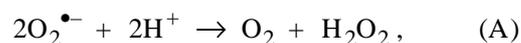
Каталитическое окисление аскорбиновой кислоты, по мнению большинства исследователей, также сопровождается образованием радикальных форм, причем среди продуктов идентифицируются аскорбат-радикалы (A^\bullet), гидроксильные радикалы (HO^\bullet) и пероксид водорода [4, 11—14].

Существование в реакционной среде большого количества промежуточных соединений, в том числе и содержащих металлокомплекс, обуславливает сложность установления всех кинетических стадий процесса, и, как следствие, отсутствие единого общепринятого механизма процесса.

Можно выделить два типа кинетических схем, отличающихся ролью катализатора в процессе окисления H_2A . К первому типу относятся всевозможные совокупности стадий, ведущие к образованию тройного комплекса катализатор—кислород—аскорбиновая кислота (аскорбат-моноанион).

Согласно предложенной в работе [15] схеме, реакция каталитического окисления аскорбиновой кислоты протекает через такие стадии: координирование металлокомплекса с кислородом (обратимая реакция); вхождение в образовавшееся промежуточное соединение аскорбиновой кислоты и образование тройного комплекса (обратимая реакция); распад тройного комплекса (необратимая реакция), который является лимитирующей стадией.

В предложенном механизме одним из продуктов, образующихся в лимитирующей стадии, является супероксид-радикал $\text{O}_2^{\bullet-}$. На образование $\text{O}_2^{\bullet-}$ в процессе окисления аскорбиновой кислоты указывается в работе [11], причем предполагается, что далее супероксид-радикал может либо рекомбинировать с образованием пероксида водорода:



либо, и это кинетически более выгодный процесс [3], взаимодействовать с аскорбат-моноанионом или с недиссоциированной кислотой, давая начало новым направлениям радикально-цепных реакций [2]:

Т а б л и ц а 1

Кинетические параметры некаталитического и каталитического окисления Н₂А при различной концентрации кислорода (с(О₂), моль/л)

Катализатор	1.25·10 ⁻⁴ моль/л			2.5·10 ⁻⁴ моль/л			1.2·10 ⁻³ моль/л		
	<i>n</i>	<i>k'</i> _{эф} , мин	<i>k''</i> _{эф} ·10 ⁻⁴ , мин·л/моль	<i>n</i>	<i>k'</i> _{эф} , мин	<i>k''</i> _{эф} ·10 ⁻⁴ , мин·л/моль	<i>n</i>	<i>k'</i> _{эф} , мин	<i>k''</i> _{эф} ·10 ⁻⁴ , мин·л/моль
—	0.81	25.3 ± 0.7	24.9 ± 0.9	0.93	14.3 ± 0.7	12.4 ± 0.7	0.84	7.5 ± 0.4	5.2 ± 0.5
[CuL ¹][MnCl ₄]	0.93	18.9 ± 0.3	3.6 ± 0.4	0.93	12.8 ± 0.1	2.8 ± 0.1	0.90	5.2 ± 0.1	1.9 ± 0.1
[CuL ²][MnCl ₄]	0.93	12.8 ± 0.2	3.1 ± 0.2	0.94	11.3 ± 0.2	2.5 ± 0.4	0.94	3.5 ± 0.1	1.5 ± 0.1
[CuL ¹][ZnCl ₄]	0.99	15.4 ± 0.4	2.5 ± 0.4	0.93	11.8 ± 0.1	1.6 ± 0.2	0.94	5.00 ± 0.02	0.9 ± 0.03
[CuL ²][ZnCl ₄]	0.99	12.8 ± 0.1	1.6 ± 0.3	0.94	8.7 ± 0.1	1.0 ± 0.2	0.98	3.62 ± 0.03	0.8 ± 0.06
CuCl ₂	—	—	—	0.99	8.1 ± 0.02	0.5 ± 0.05	—	—	—
CuCl ₂ + MnCl ₂	—	—	—	0.95	6.7 ± 0.03	1.0 ± 0.1	—	—	—
CuCl ₂ + ZnCl ₂	—	—	—	0.93	6.8 ± 0.1	1.3 ± 0.1	—	—	—



В результате реакции в качестве побочного продукта окисления аскорбиновой кислоты образуется пероксид водорода. Концентрация Н₂О₂ в реакционной среде не может быть высокой, поскольку пероксид может не только вступать в дальнейшие превращения, направленные на образование продуктов окисления Н₂А, но и разлагаться с участием катализатора.

Таким образом, при каталитическом окислении Н₂А молекулярным кислородом, как и при некаталитическом, в растворе происходит одноэлектронное окисление Н₂А с образованием О₂^{•-} и затем — молекулы Н₂О₂.

Тройной комплекс может образовываться и при начальном взаимодействии катализатора с аскорбиновой кислотой (аскорбат-моноанионом). При этом координация аниона кислоты (или другого электронодонорного лиганда) происходит в аксиальное положение согласно [2]. Данный тип кинетических схем характеризуется отсутствием валентных переходов у катиона металла.

Принципиальным отличием второго типа кинетических схем каталитического окисления аскорбиновой кислоты молекулярным кислородом является наличие перехода катализатора из одной валентной формы в другую и обратно [12, 13]. Для такого рода схем характерно первоначальное (обратимое) образование промежуточного соединения комплексного катиона металла с аскорбат-моноанионом. Затем на второй (лимитирующей) стадии это соединение распадается с образованием ас-

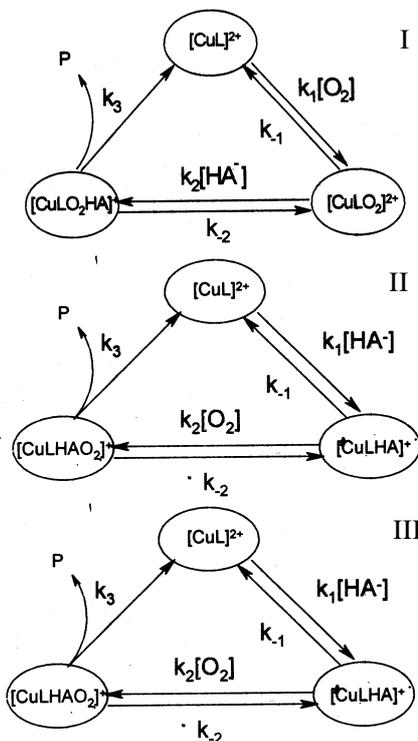
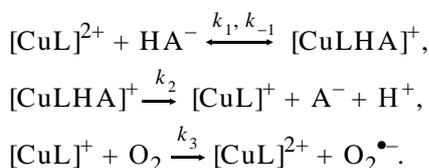
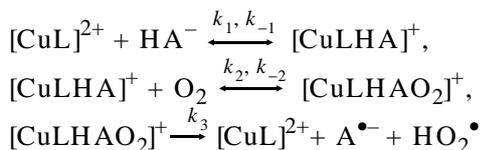
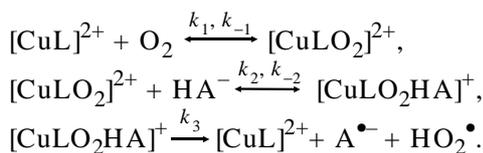
корбат-радикала (А^{•-}). В результате этого процесса восстанавливается катион металла. Возвращение катализатора в первоначальное состояние происходит в результате его взаимодействия с кислородом, супероксид-радикалом и/или другими частицами с окислительными свойствами. Образующийся аскорбат-радикал далее также может вступить в реакцию:



Таким образом, в настоящее время не вызывает сомнений значительный вклад радикальных реакций в процесс окисления аскорбиновой кислоты. Роль катализатора для всех возможных схем сводится к активации реагентов (кислорода, аскорбиновой кислоты или аскорбат-моноаниона), образованию промежуточных соединений различного состава и осуществлению наиболее энергетически невыгодных стадий, обеспечивающих образование радикалов и/или пероксида водорода. Некоторые дальнейшие превращения радикалов являются быстрыми, не влияют на суммарную скорость процесса и могут быть представлены стадиями (А)—(С).

В настоящей работе рассмотрены три наиболее общие кинетические схемы (см. ниже) окисления аскорбиновой кислоты молекулярным кислородом в присутствии ионов переходных металлов.

Тройные комплексы [CuL₂HA]⁺ и [CuLHAO₂]⁺ (схемы I и II соответственно) с одинаковой брутто-формулой могут иметь различное строение в зависимости от той или иной последовательности



$$k''_{ef} = \frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_3 c(\text{O}_2)},$$

где $K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}}$, $K_2 = \frac{k_2}{k_{-2}}$.

Принимая, что в схемах I и II лимитирующей стадией является третья, а в схеме III — вторая стадия, слагаемые, выделенные жирным, вносят определяющий вклад в значения k'_{ef} и k''_{ef} .

Необходимо отметить, что в координатах $c(\text{HA}^-)/r = f(c(\text{HA}^-))$ удовлетворительно линеаризуются все полученные экспериментальные данные для широкого интервала концентрации кислорода (от 1.25 до 12-ти кратного избытка, диапазон степени протекания 0—90 %), что дает возможность определить эффективные константы (табл. 1). Видно, что при увеличении концентрации кислорода происходит закономерное уменьшение эффективных констант. Полученная зависимость от концентрации кислорода свидетельствует в пользу схем I или II, то есть описание кинетики окисления H_2A в присутствии $[\text{Cu}(\text{L}^1/\text{L}^2)][\text{MCl}_4]$ с помощью схемы III не является адекватным.

стадий, приводящих к их образованию.

На основании этих схем были предложены графы и выведены общие кинетические уравнения. Следует отметить, что полученные уравнения схожи и могут быть представлены в виде общего уравнения:

$$r = \frac{c_{\text{HA}^-}}{k'_{ef} + k''_{ef} c_{\text{HA}^-}}, \quad (1)$$

которое в линеаризованной форме приобретает вид:

$$\frac{c_{\text{HA}^-}}{r} = k'_{ef} + k''_{ef} c_{\text{HA}^-}.$$

Однако эффективные константы общего кинетического уравнения (1) различны:

для схемы I:

$$\begin{aligned}
 k'_{ef} &= \frac{1}{k_2} + \frac{1}{K_2 k_3} + \left(\frac{1}{K_1 k_2} + \frac{1}{K_1 K_2 k_3} \cdot \frac{1}{c(\text{O}_2)} \right), \\
 k''_{ef} &= \frac{1}{k_3} + \frac{1}{k_1 c(\text{O}_2)}; \quad (2)
 \end{aligned}$$

для схемы II:

$$\begin{aligned}
 k'_{ef} &= \frac{1}{k_1} + \left(\frac{1}{K_1 k_2} + \frac{1}{K_1 K_2 k_3} \cdot \frac{1}{c(\text{O}_2)} \right), \\
 k''_{ef} &= \frac{1}{k_3} + \left(\frac{1}{k_2} + \frac{1}{K_2 k_3} \cdot \frac{1}{c(\text{O}_2)} \right); \quad (3)
 \end{aligned}$$

для схемы III:

$$k'_{ef} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{K_1 k_2},$$

Неизменность математической модели при варьировании концентрации кислорода от большого избытка до практически стехиометрического соотношения объясняется неучастием кислорода в скоростьопределяющих стадиях, что, вероятно, связано с протеканием реакции с участием таких промежуточных соединений как $\text{O}_2^{\bullet-}$, HO_2^{\bullet} , пероксид водорода и др. Вследствие высокой реакционной способности этих промежуточных соединений и возможности прохождения ряда процессов (A)—(C) с их участием стационарные концентрации $\text{O}_2^{\bullet-}$, HO_2^{\bullet} , H_2O_2 в реакционной среде должны быть незначительны и, по-видимому, связаны с концентрациями кислорода и аскорбиновой кислоты таким равновесием:



Дальнейший анализ и выбор наиболее оптимальной схемы связан с анализом зависимостей

Т а б л и ц а 2

Кинетические параметры и рассчитанные константы некаталитического и каталитического окисления Н₂А

Катализатор	k'_{ef} , мин		k''_{ef} , мин·л/моль		Константы схемы I				
	a	$b \cdot 10^3$	$a \cdot 10^{-3}$	b	k_1 , мин ⁻¹	$k_3 \cdot 10^5$, моль/мин·л	$K_1 \cdot 10^{-3}$, л/моль	$K_2 \cdot 10^{-3}$, л/моль	$\frac{[\text{CuLO}_2\text{HA}]^+}{[\text{CuLO}_2]^{2+}}$
—	5.0 ± 0.7	2.5 ± 0.3	23 ± 3.3	27 ± 3.9	0.04 ± 0.008	4.3 ± 0.9	2.0 ± 0.3	4.6 ± 0.7	—
$[\text{CuL}^1][\text{MnCl}_4]$	4.2 ± 1.0	1.9 ± 0.3	18 ± 1.0	2.3 ± 0.3	0.43 ± 0.06	5.6 ± 0.3	2.2 ± 0.3	4.3 ± 0.6	0.86 ± 0.13
$[\text{CuL}^2][\text{MnCl}_4]$	3.8 ± 0.5	1.3 ± 0.5	14 ± 2.0	2.2 ± 0.4	0.45 ± 0.08	7.1 ± 1.0	2.9 ± 0.4	3.7 ± 0.5	0.74 ± 0.11
$[\text{CuL}^1][\text{ZnCl}_4]$	4.4 ± 1.5	1.5 ± 0.3	7.4 ± 0.4	2.1 ± 0.1	0.48 ± 0.02	14 ± 0.7	2.9 ± 0.4	1.7 ± 0.2	0.34 ± 0.05
$[\text{CuL}^2][\text{ZnCl}_4]$	2.9 ± 0.8	1.3 ± 0.2	6.7 ± 1.5	1.1 ± 0.3	0.9 ± 0.2	15 ± 2.0	2.2 ± 0.3	2.3 ± 0.3	0.46 ± 0.07

k'_{ef} и k''_{ef} от концентрации кислорода (рис. 2). Как видно, полученные зависимости являются линейными. Из значений подгоночных параметров a и b для схем I и II были определены константы k_1 , k_3 , K_1 , K_2 (см. уравнения (2) и (3)) и отношение концентраций промежуточных веществ для на-

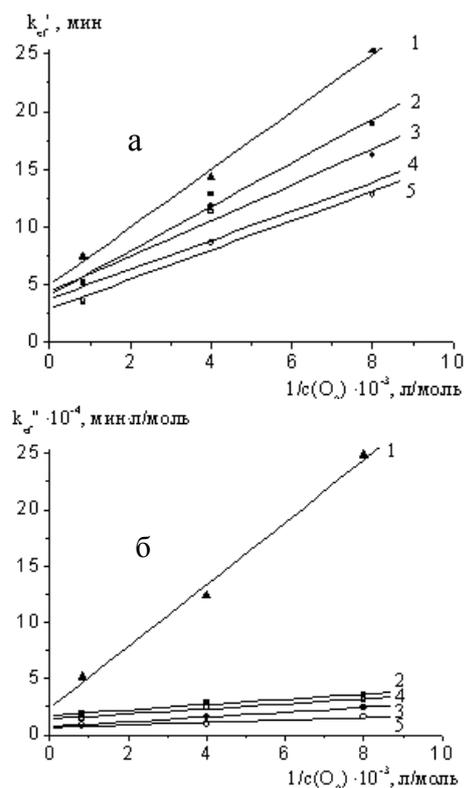


Рис. 2. Зависимость k'_{ef} (а) и k''_{ef} (б) от обратной концентрации кислорода: 1 — без катализатора; 2 — $[\text{CuL}^1][\text{MnCl}_4]$; 3 — $[\text{CuL}^1][\text{ZnCl}_4]$; 4 — $[\text{CuL}^2][\text{MnCl}_4]$; 5 — $[\text{CuL}^2][\text{ZnCl}_4]$.

чального участка кинетической кривой. Оказалось, что описание кинетических данных некаталитического и каталитического окисления Н₂А с помощью схемы II предполагает anomalно высокие (выше в 6.5—13 раз) значения K_1 в случае некаталитического окисления. Кроме того, рассчитанная концентрация тройного комплекса $[\text{CuLHAO}_2]^+$ в начале реакции значительно больше концентрации промежуточного соединения $[\text{CuLHA}]^+$, из которого этот комплекс образуется. Эти и некоторые другие особенности полученных результатов в рамках схемы II указывают, по нашему мнению, на ее непригодность к описанию экспериментальных данных, хотя следует отметить, что схемы I и II кинетически абсолютно равноценны.

Таким образом, наиболее адекватной схемой для описания кинетики некаталитического и каталитического окисления Н₂А является схема I. Полученные значения констант этой схемы (табл. 2) позволяют сделать некоторые выводы о закономерностях окисления аскорбиновой кислоты с участием ГМК.

Ряд каталитической активности ГМК (рис. 1) согласуется с рядом, полученным из значений k_3 , что еще раз подтверждает адекватность предложенной схемы, предусматривающей образование тройного комплекса катализатор—кислород—аскорбиновая кислота (аскорбат-моноанион), а также принятое мнение о распаде этого комплекса как о лимитирующей стадии процесса в целом.

Закономерности образования промежуточного соединения ГМК-кислород не так существенны для успешного прохождения процесса окисления Н₂А. Так, для наиболее активного ГМК значения k_1 в 2 раза больше соответствующих значений для

других ГМК и в 20 раз больше k_1 некаталитического окисления; однако этот ГМК имеет меньшую константу равновесия K_1 .

Несмотря на близкие значения K_1 для $\text{CuL}^1\text{MnCl}_4$, $\text{CuL}^2\text{MnCl}_4$ и $\text{CuL}^1\text{ZnCl}_4$, в случае ГМК, содержащих марганец, образование тройного комплекса происходит более эффективно за счет больших значений константы равновесия K_2 . Для марганецсодержащих ГМК отношение концентраций тройного комплекса и промежуточного соединения ГМК-кислород примерно в два раза больше, чем для ГМК, содержащих цинк (табл. 2). При средних и низких концентрациях кислорода это увеличение не является существенным, и большая скорость реакции наблюдается в присутствии $\text{CuL}^1\text{ZnCl}_4$, что обеспечивается за счет более высокой k_3 . В то же время при повышении в реакционной среде концентрации кислорода абсолютные значения концентрации тройного комплекса в случае марганецсодержащих ГМК возрастают настолько, что скорость окисления H_2A с участием $\text{CuL}^2\text{MnCl}_4$, несмотря на меньшую k_3 , становится несколько больше, чем с участием $\text{CuL}^1\text{ZnCl}_4$.

Установленный ряд активности исследованных ГМК в процессе окисления H_2A является обратным ряду, найденному для процесса разложения пероксида водорода [7]. Это можно объяснить заметным участием радикальных частиц и пероксида водорода в процессе окисления H_2A . Уменьшение стационарной концентрации пероксида и радикальных частиц под действием ГМК, то есть сдвиг равновесия уравнения (D) в сторону молекулярного кислорода, будет приводить к уменьшению скорости окисления аскорбиновой кислоты. Найденная высокая активность хлорида меди (II) в окислении H_2A может объясняться двумя факторами. Во-первых, катион меди (II) в аквакомплексе является более доступным по сравнению с ГМК для образования промежуточных соединений с реагентами. Во-вторых, хлорид меди (II) в данной концентрации не активен в разложении пероксида водорода и, таким образом, практически не изменяет его стационарную концентрацию, что является косвенным подтверждением значительной роли радикальных частиц и пероксида водорода в окислении аскорбиновой кислоты.

РЕЗЮМЕ. Досліджено кінетику окиснення аскорбінової кислоти в присутності гетеробіметалічних ком-

плексів міді $[\text{Cu}(\text{L}^1/\text{L}^2)][\text{MCl}_4]$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Mn}$; L^1 — 4,6,6-триметил-1,9-діаміно-3,7-діазано-3-ен; L^2 — 1,15-дигідрокси-7,9,9-триметил-3,6,10,13-тетраазапентадека-6-ен). Одержано кінетичне рівняння і запропоновано схему процесу, згідно з якою реакція перебігає через утворення проміжного комплексу каталізатора з киснем і аскорбат-моноаніоном. Лімітуючою стадією процесу є розклад потрійного комплексу.

SUMMARY. The kinetics of ascorbic acid oxidation in presence of heterobimetallic complexes $[\text{Cu}(\text{L}^1/\text{L}^2)][\text{MCl}_4]$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Mn}$; L^1 — 4,6,6-trimethyl-1,9-diamino-3,7-diazano-3-ene; L^2 — 1,15-dihydroxy-7,9,9-trimethyl-3,6,10,13-tetraazapentadeca-6-ene) was studied. The kinetic equation was obtained and the scheme of process passing through the formation of intermediate complex between catalyst, oxygen and ascorbate-monoanion was proposed. The limiting stage of process is the decomposition of the triple complex.

1. Кольман Я., Рем К.-Г. // Наглядная биохимия. -М.: Мир, 2000.
2. Борисенкова С.А., Гиренко Е.Г., Каля О.Л. // Рос. хим. журн. -1998. -№ 5. -С. 111—115.
3. Гиренко Е.Г., Борисенкова С.А., Каля О.Л. // Изв. АН. Сер. Хим. -2002. -№ 7. -С. 1137—1142.
4. Петрова Е.Г., Борисенкова С.А., Каля О.Л. // Там же. -2004. -№ 10. -С. 2224—2228.
5. Scarpa M., Vianello F., Signor L. et al. // Inorg. Chem. -1996. -35. -P. 5201—5206.
6. Moysa H.D., Coichev N. // J. Braz. Chem. Soc. -2006. -17, № 2. -С. 364—368.
7. Дюк В.Е., Шевченко Д.В., Безуглая Т.Н. и др. // Теорет. и эксперим. химия. -2005. -41, № 1. -С. 17—23.
8. Дюк В.Е., Герасева В.Г., Безуглая Т.Н., Яцимирский В.К. // Там же. -2008. -44, № 4. -С. 240—247.
9. Пат. 71308 А України, МПК Н01М4/90, Н01М4/92. -Опубл. 15.11.04; Бюл. № 11.
10. Miyake N., Kim M., Kurata T. // Boisci. Biotech. Biochem. -1997. -61. -P. 1693—1695.
11. Scarpa M., Stefanato R., Viglino P., Rigo A. // J. Biol. Chem. -1983. -258. -P. 6695—6697.
12. Яцимирский К.Б., Лабуда Я.Н. // Докл АН СССР. -1984. -276, № 4. -С. 880—883.
13. Стрижак П.Е. // Теорет. и эксперим. химия. -1994. -30, № 5. -С. 277—282.
14. Stolarczyk K., Bilewicz R., Siegfried L., Kaden T. // Inorg. Chim. Acta. -2003. -348. -P. 129—134.
15. Tsukahara K., Ushio H., Yamamoto Y. // Chem. Lett. -1980. -P. 1137—1140.
16. Wagnerova D.M., Blanck J., Veprek-Siska I. // J. Collect. Czech. Chem. Commun. -1982. -47. -P. 755—765.
17. Борисенкова С.А. // Нефтехимия. -1991. -31, № 3. -С. 391—408.
18. Борисенкова С.А., Давиденко Н.Е., Клименков С.В., Руденко А.П. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Хим. -1982. -23, № 4. -С. 390—393.