

УДК 547.979.733

ХИМИЧЕСКОЕ ГЕНЕРИРОВАНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ВЫСОКООКИСЛЕННЫХ ОКСОФОРМ μ -КАРБИДОДИМЕРНОГО ВОДОРАСТВОРИМОГО СУЛЬФОФТАЛОЦИАНИНАТА РУТЕНИЯ(IV)

© 2024 г. С. В. Зайцева^{а, *}, С. А. Зданович^а, В. С. Сухарев^б, О. И. Койфман^{а, с}

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

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

^сИнститут органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский пр-т, 47, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 06.10.2023 г.

После доработки 12.03.2024 г.

Принята к публикации 13.03.2024 г.

Спектральными методами исследовано химическое генерирование высокоокисленных форм μ -карбидодимерным водорастворимым сульфопталоцианинатов рутения в реакции с *трет*-бутилгидропероксидом. Установлены закономерности и предложен механизм образования активных частиц. Отмечено, что координирующая способность димерного комплекса определяет возможность образования π -катион-радикала и дикатион-дирадикала. Показано влияние концентрации пероксида и pH среды на генерирование активных форм различного типа, способных окислять не только синтетический краситель, но и органический пероксид.

Ключевые слова: фталоцианин, рутений, биядерный комплекс, оксоформа, катион-радикал

DOI: 10.31857/S0044457X24060058, **EDN:** ХТНУКН

ВВЕДЕНИЕ

Для контроля онтогенеза и поддержания гомеостаза в биологических системах природа создала многофункциональный и вездесущий тип монооксигеназы – цитохром P450, который может катализировать широкий спектр сложных реакций окисления с исключительно высокой реакционной способностью и селективностью [1–4]. Окислительные свойства цитохрома P450, в том числе функционализация инертных C–H-связей, определяются его активным центром, содержащим порфирилат железа, который под действием окислителей может генерировать интермедиаты, способные быстро отдавать или присоединять электрон [4–7]. Это вызвало интерес к моделированию отдельных стадий каталитического цикла гемовых ферментов и созданию эффективных синтетических химических систем, имитирующих их реакционную способность. Многочисленные исследования химии гемовых ферментов внесли значительный вклад в выяснение кинетики и механизма образования активных промежуточных соединений, которые возникают в каталитическом цикле. Хотя этот цикл хорошо известен и считается общепринятым в течение многих

лет [1–10], в литературе до сих пор ведется активное обсуждение [11–18] особой роли различных интермедиатов и возможных побочных окислительно-восстановительных реакций в биологических системах. Поскольку эти промежуточные соединения обладают выдающейся реакционной способностью, проявляемой в мягких условиях, они являются многообещающими инструментами для решения важных задач органического синтеза и создания инновационных технологий в области фармакологии, онкологии и токсикологии. Для лучшего понимания и детализации механизма процессов с участием цитохрома P450 используется моделирование активных центров ферментов и стадий их каталитического цикла. Такой подход позволяет изучать в хорошо контролируемых условиях возникновение и свойства интермедиатов, а также определять факторы, регулирующие их реакционную способность [6, 19–27]. Путем точной настройки стерических эффектов и электронных свойств через модификацию первичной и вторичной координационных сфер соединений порфиринового типа можно создавать системы с высоким потенциалом практического применения [28–33].

Новый биоинспирированный подход к разработке катализаторов окисления основан на использовании в качестве молекулярной платформы μ -нитридо- и карбидодимерных комплексов железа и рутения с макрогетероциклическими лигандами. Интерес к таким системам связан со стабилизацией высокой степени окисления металла за счет мостикового фрагмента $M-X-M$ ($X = N, C$) и с числом реакционных центров в молекуле, что позволяет этим соединениям наряду с мономерными аналогами генерировать и стабилизировать одно- и двухэлектронные окисленные интермедиаты, обладающие высокой реакционной способностью в различных процессах [34–45].

Недавно мы показали, что оксоформы μ -карбидодимерных комплексов железа и рутения с макроциклами порфиринового ряда эффективно окисляют β -каротин, ликопин, морин и метиленовый голубой [37, 42–45]. μ -Карбидодимеры рутения продемонстрировали активность в циклопропанировании ароматических олефинов, а также в реакции переноса карбена при внедрении по связям $N-H$ ароматических или алифатических аминов [35, 41]. Исследования показывают, что димерные комплексы рутения имеют большой потенциал в качестве молекулярной платформы для новых каталитических систем. Однако остается дискуссионным вопрос о том, как геометрическая и электронная структура биомиметиков и условия реакции влияют на образование различных высокоокисленных форм и их активность. Поэтому идентификация таких интермедиатов прямыми и доступными методами, включая спектроскопию в видимой, ультрафиолетовой и инфракрасной областях, электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) и масс-спектрометрию, представляет большой интерес для понимания и детализации механизмов ферментативных процессов.

В данной работе представлены спектральные и квантово-химические исследования образования высокоокисленных форм водорастворимого μ -карбидодимерного *тетра*-сульфопталоцианината рутения(IV) (**1**) (схема 1) в присутствии *трет*-бутилгидропероксида ($t\text{BuOOH}$) ($C_{t\text{BuOOH}} = 3.69 \times 10^{-3} - 1.2$ моль/л) в воде и боратном буферном растворе (рН 9–11) при 295 К. Предложен механизм реакции и установлено влияние концентрации пероксида и рН среды на скорость образования и тип интермедиатов. Показана их активность в реакции окисления органических красителей (2-нафтолового оранжевого (**OrangeII**), родамина Б (**RB**)). Результаты представляют особый интерес в связи с биологиче-

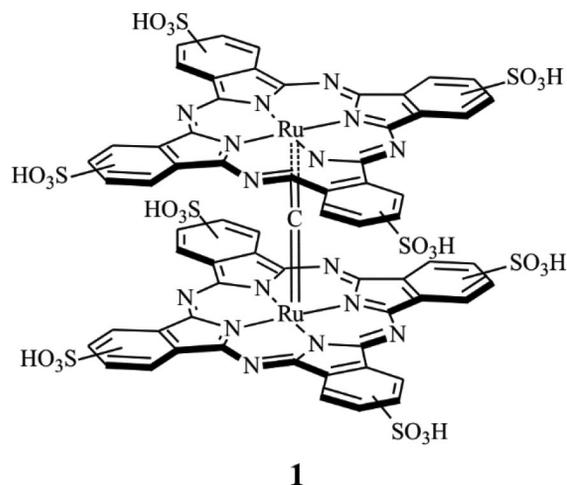


Схема 1

ской и экологической значимостью подобных модельных реакций с участием $t\text{BuOOH}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хлорид фталоцианината рутения(III) и *трет*-бутилгидропероксид (**ТБГП**) были приобретены в Sigma-Aldrich.

Синтез μ -карбидодимерного фталоцианината рутения(IV) ($C(\text{Ru}^{\text{IV}}\text{Pc})_2$) осуществляли по методике [46] нагреванием в изопропиловом спирте хлорида фталоцианината рутения(III) и хлороформа в присутствии гидроксида калия. Продукт очищали колоночной жидкостной хроматографией (оксид алюминия, элюент – дихлорметан). Электронный спектр поглощения (ЭСП) λ_{max} (дихлорметан), нм: 331, 620. ^1H ЯМР-спектр (CDCl_3 , вн. ст. ГМДС) δ , м.д.: 9.62s (8H, Pc), 8.30s (8H, Pc). ИК-спектр (KBr): 780, 877, 996 ($\text{Ru}=\text{C}=\text{Ru}$), 1098, 1173 cm^{-1} . MALDI-TOF $m/z = 1239.69$.

Синтез μ -карбидодимерного *тетра*-сульфопталоцианината рутения(IV) (**1**) проводили из несulfированного аналога по известной методике [47]. Комплекс $C(\text{Ru}^{\text{IV}}\text{Pc})_2$ (100 мг) растворяли в хлорсульфоновой кислоте и выдерживали при температуре 150°C в течение 5 ч. Конец реакции устанавливали по прекращению изменений в УФ-видимой части ЭСП комплекса. После охлаждения реакционную смесь осторожно выливали на лед и подвергали гидролизу в воде при температуре 80°C. Полученный комплекс очищали методом колоночной хроматографии (Al_2O_3 , H_2O). Выход 30%. ЭСП соединения **1** в боратном буфере (λ_{max} , нм (lg ϵ): 308 (5.35), 607 (5.10). ^1H ЯМР-спектр (D_2O , вн. ст. ГМДС) δ , м.д.: 8.37s (8H, Pc), 7.41–7.54m (16H, Pc).

ИК-спектр (НПВО, боратный буфер) ν_{\max} , см^{-1} : 1154, 1047 (S=O, SO_3), 1007 (Ru=C=Ru), 947, 925, 864, 726 (S–O, SO_3). MALDI TOF: получено m/z 1879.27, для $\text{C}_{65}\text{H}_{32}\text{N}_{16}\text{O}_{24}\text{Ru}_2\text{S}_8$ вычислено m/z 1879.77.

Вычислено, %: C 40.70; H 1.79; N 11.57; S 13.38.

Найдено для $\text{C}_{65}\text{H}_{32}\text{N}_{16}\text{O}_{24}\text{Ru}_2\text{S}_8$, %: C 41.14; H 1.81; N 11.81; S 13.52

Спектры ЭСП и ^1H ЯМР регистрировали на приборах Varian Cary 50 и Bruker Avance-500 соответственно. Масс-спектры (MALDI TOF) регистрировали на времяпролетном масс-спектрометре с матрично-ассоциированной лазерной десорбцией AXIMA Confidence (SHIMADZU BIOTECH). Элементный анализ выполнен с помощью анализатора FLASH EA1112.

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 нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в воде и боратном буфере.

ЭПР-спектры регистрировали на ЭПР-спектрометре Bruker EMXmicro при 120 К.

Теоретические расчеты в газовой фазе были выполнены в программном пакете GAMESS [48] в рамках теории функционала плотности. Для полной оптимизации геометрии всех молекулярных структур, соответствующих стационарным точкам на поверхности потенциальной энергии, использовали обменно-корреляционный гибридный функционал B3LYP [49] и эффективный псевдопотенциал LANL2DZ [50].

Кинетические исследования процессов образования высокоактивной оксоформы μ -карбидодимерного водорастворимого сульфопталоцианината рутения(IV) и окисления субстрата (OrangeII и RB) осуществляли в соответствии с методикой [51]. Реакции проводили в воде и боратном буфере (pH 9–11) при постоянной концентрации μ -карбидодимерного сульфопталоцианината рутения(IV) и различных концентрациях ТБГП и субстрата в режиме термостатирования при 295 К. С учетом изменения оптической плотности раствора на рабочих длинах волн $\lambda = 605\text{--}612\text{ нм}$ (для реакции с пероксидом), 485 и 553 нм (для реакции с Orange II и RB) по уравнению формально первого порядка (1) были определены эффективные константы ско-

рости $k_{\text{эф}}$ в условиях избытка пероксида или субстрата:

$$k_{\text{эф}} = 1/\tau \ln(C_0/C_\tau), \quad (1)$$

где C_0 , C_τ – концентрации μ -карбидодимерного сульфопталоцианината рутения(IV) в моменты времени 0 и τ .

Реакции проводили в кварцевой кювете толщиной 1 см с плотно притертой пробкой в закрытом термостатированном кюветном отделении спектрофотометра. Электронные спектры регистрировали с интервалом времени 60–90 с при 295 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектральные исследования химического генерирования и идентификация высокоокисленных интермедиатов комплекса 1 в присутствии трет-бутилгидропероксида

Добавление избытка $^t\text{BuOOH}$ ($C_{^t\text{BuOOH}} = 3.68 \times 10^{-3}\text{--}1.2 \times 10^{-2}$ моль/л) к водному раствору **1** ($C_1 = 5.6 \times 10^{-6}$ моль/л, pH 5.82) приводит к образованию π -катион-радикальной формы оксорутения(IV) фталоцианината ($\text{S}_4\text{PcRu}^{\text{IV}}=\text{C}=\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{O})\text{Pc}^+\cdot\text{S}_4$) (**2**), сопровождающейся исчезновением Q -полосы при $\lambda_{\max} = 610\text{ нм}$ с одновременным появлением полосы при $\lambda_{\max} = 655\text{ нм}$ в ЭСП комплекса **1**. Наблюдаемые изменения идут с сохранением четких изобестических точек при 850, 685, 475 и 368 нм. Характер изменения ЭСП и вид последней спектральной кривой **2** (рис. 1а) свидетельствуют об одноэлектронном окислении по макроциклическому лиганду и хорошо согласуются с выводами, сделанными в ходе наших более ранних исследований, включающих реакции активации пероксидов μ -нитридо- и карбидодимерными комплексами высоковалентных металлов [37, 43, 45].

Чтобы оценить степень распределения спиновой плотности в молекуле **2**, был проведен квантово-химический расчет данной частицы. В одноэлектронном окисленном комплексе **2** (дублет, $S = 1/2$) наблюдается относительно симметричное распределение спиновой плотности на обоих фталоцианиновых кольцах через Ru=C=Ru-мостик, что свидетельствует об эффективной делокализации спина π -катион-радикала по всей молекуле за счет сопряжения (рис. 1а").

Увеличение концентрации $^t\text{BuOOH}$ до 6.4×10^{-2} моль/л приводит к двухэлектронному окислению димерного комплекса с образованием формы ($\text{S}_4\text{Pc}^{\text{+}}(\text{O})\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{C}=\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{O})\text{Pc}^+\cdot\text{S}_4$) (**3**), которое сопровождается падением интенсивности Q -полосы при $\lambda = 610\text{ нм}$,

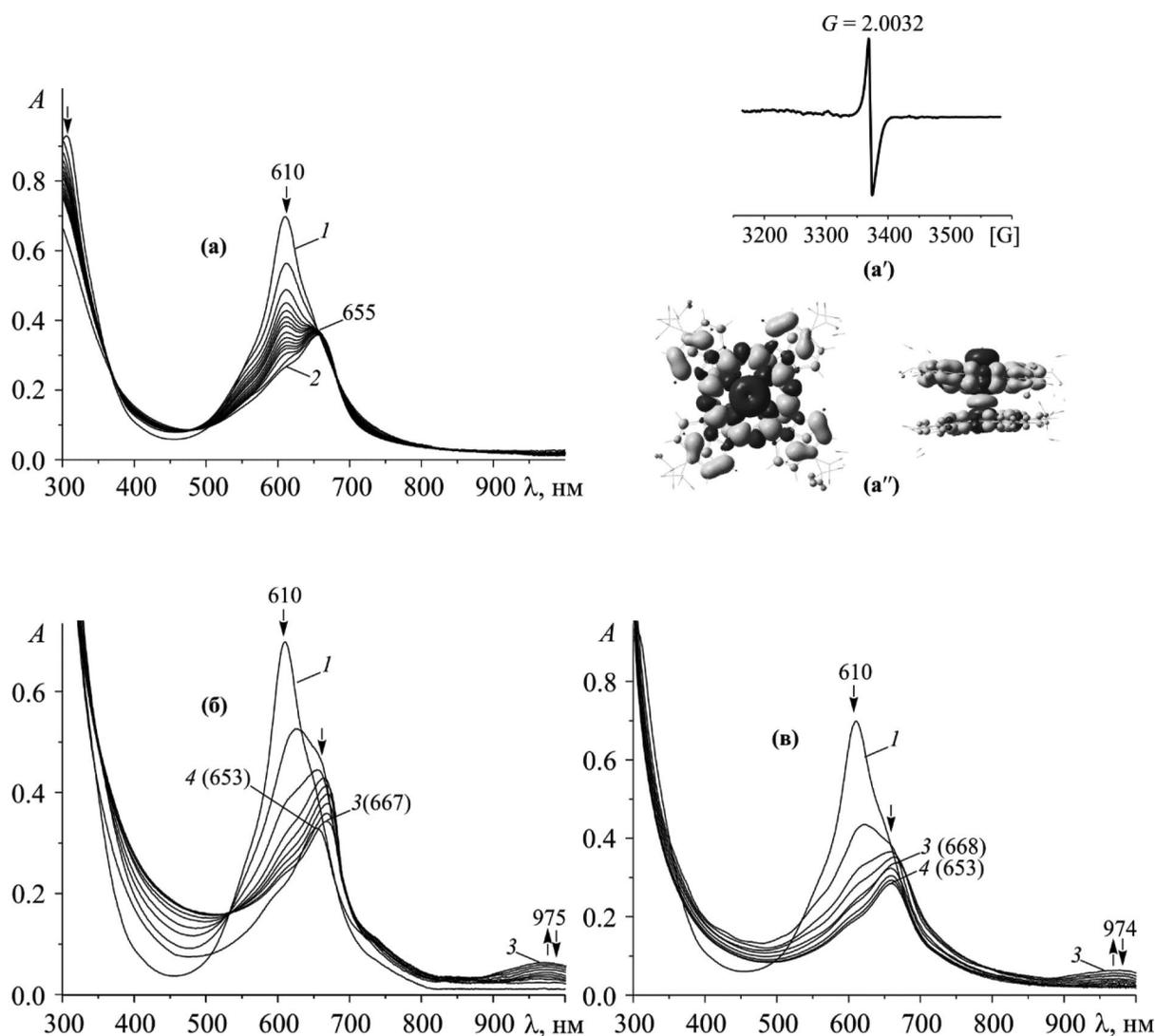


Рис. 1. Изменение ЭСП μ -карбодимерного сульфоталоцианината рутения(IV) ($C_1 = 5.6 \times 10^{-6}$ моль/л) в ходе реакции с $t\text{BuOOH}$ в воде при 295 К: а) $C_{t\text{BuOOH}} = 3.68 \times 10^{-3}$ моль/л; а') спектр ЭПР соединения 2 при 120К; а'') распределение спиновой плотности формы 2; б) $C_{t\text{BuOOH}} = 6.4 \times 10^{-2}$ моль/л; в) $C_{t\text{BuOOH}} = 1.2 \times 10^{-1}$ моль/л; спектральные кривые: 1 – исходный димер 1; 2 – π -катион-радикал (одноэлектронно окисленная форма 2); 3 – дикатион-дирадикал (двухэлектронно окисленная форма 3); 4 – восстановленная форма 2'.

появлением полос при $\lambda = 667$ и 975 нм (рис. 16). Появление низкоинтенсивной полосы в ближней ИК-области ЭСП наблюдалось при электрохимическом двухэлектронном окислении μ -карбодимерного *трет*-бутилфталоцианина рутения [52]. Батохромный сдвиг Q -полосы при $\lambda = 610$ нм в отличие от гипсохромного сдвига при образовании дикатиона μ -карбодимерного *трет*-бутилфталоцианина рутения может свидетельствовать о разном составе продуктов двухэлектронного химического и электрохимического окислений. Поскольку электронный переход от ВЗМО к НСМО соответствует Q -полосе и сильно зависит от элек-

тронного состояния макрокольца [53, 54], наблюдаемые спектральные изменения (рис. 1) предварительно отнесены к окислению лиганда. К тому же присутствие широкой низкоэнергетической полосы в области $850\text{--}1000$ нм связано с сопряжением двух π -катион-радикалов фталоцианина через мостик. На основании спектральных изменений, которые хорошо согласуются с литературными данными [52, 55, 56], можно полагать, что π -катион-радикалы делокализованы на двух макроциклах.

Выдерживание реакционной смеси (при $C_{t\text{BuOOH}} = 6.4 \times 10^{-2}$ моль/л) во времени приводит к гипсохромному смещению Q -полосы при $\lambda = 667$ нм на

14 нм и исчезновению полосы в области 850–1000 нм (рис. 1б). Наблюдаемые изменения связаны с восстановлением дикатиона в π -катион-радикал **2'** при окислении им избытка пероксида.

Более того, в реакционной смеси **1**/**BuOOH** при концентрации ${}^t\text{BuOOH}$ 2.4×10^{-1} моль/л форма **3** быстро расходуется на окисление пероксида, восстанавливаясь в π -катион-радикал **2'** (рис. 1в), который во времени постепенно деградирует. Увеличение концентрации ${}^t\text{BuOOH}$ до 1.2 моль/л не приводит к образованию дикатиона. В ЭСП форма **3** не фиксируется. В этих условиях конечным продуктом сразу является форма **2'**. Процессы генерирования дикатиона, его восстановления и повторного окисления при большом избытке пероксида идут очень быстро. Активная форма **3** не накапливается в растворе, а сразу вступает в реакцию с пероксидом, сопровождающуюся интенсивным выделением кислорода, который наблюдается визуально. Высокая реакционная способность интермедиатов в отношении пероксида и сопровождающие ее спектральные изменения согласуются с ранее проведенными исследованиями окислительно-восстановительных свойств μ -нитридо- и карбидодимерных комплексов железа и рутения [36, 37, 39, 41, 45, 57].

Разрушение порфиринового хромофора комплекса подобно ферментативному распаду гемма крови и деструкции хлорофилла [58]. Оно связано с нарушением сопряженности в π -системе и разрывом одного из метиновых мостиков тетрапиррольного кольца по α - или мезоположению за счет локализации в этом месте радикала или низкомолекулярного радикального фрагмента. Как следствие, образуется нециклический тетрапиррол. Далее происходит его фрагментация до низкомолекулярных соединений [59]. Частичная деградация активной формы **2'**, которая наблюдается при большом избытке пероксида (рис. 1в), также может идти за счет локализации радикала или низкомолекулярного радикального фрагмента на внешнециклическом атоме азота и/или по α -положению макрокольца, что в итоге приводит к его деструкции [60].

Полезным инструментом для идентификации катион-радикальных форм порфиринов и фталоцианинов является ИК-спектроскопия (рис. 2). Известно, что маркерные полосы для таких соединений находятся в области 1290 – 1600 cm^{-1} и характеризуют частоты валентных колебаний связей C–C и C–N в пиррольном фрагменте окисленного макроцикла [36, 38, 42, 43, 53, 56, 57, 61]. В ИК-спектре **1**/**BuOOH** ($C_{{}^t\text{BuOOH}} = 5.8 \times 10^{-3}$ моль/л) зафиксиро-

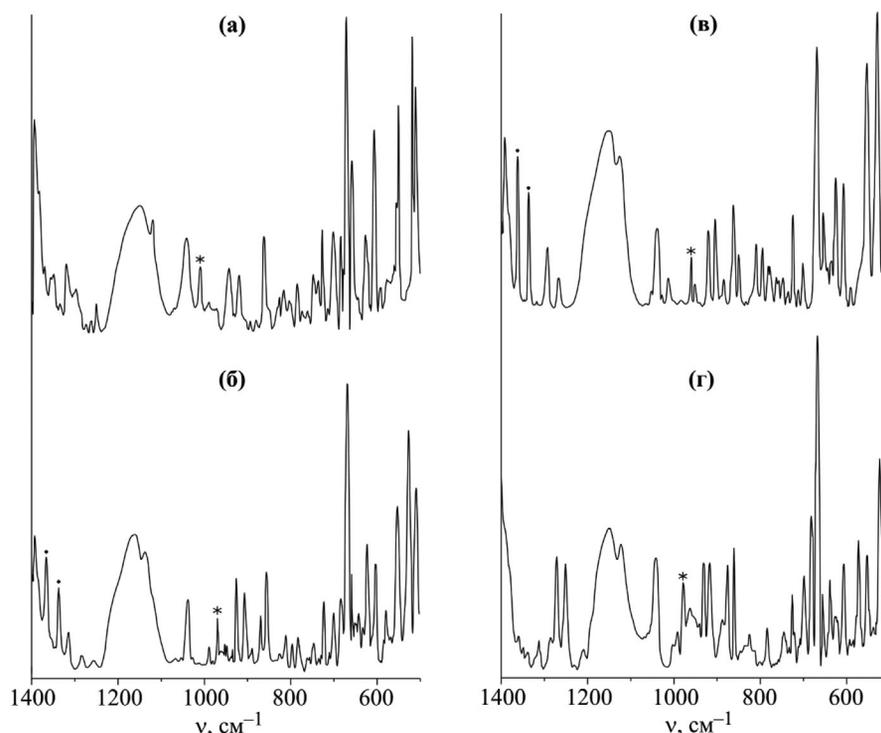


Рис. 2. ИК-спектры водного раствора **1** ($C_1 = 5.6 \times 10^{-6}$ моль/л) (а), смеси **1**/**BuOOH** ($C_{{}^t\text{BuOOH}} = 5.8 \times 10^{-3}$ моль/л) (б), смеси **1**/**BuOOH** ($C_{{}^t\text{BuOOH}} = 6.4 \times 10^{-2}$ моль/л) (в), буферного раствора смеси **1**/**BuOOH** при pH 9 ($C_{{}^t\text{BuOOH}} = 9.83 \times 10^{-3}$ моль/л) (г).

ваны полосы колебаний связей $C_{\alpha}-C_{\beta}$ и $C_{\alpha}-N$ пиррольного фрагмента катион-радикала при 1365 и 1334 см^{-1} , колебаний $\nu(\text{Ru}=\text{O})$ с частотой 870 см^{-1} (в катион-радикальной форме $\text{C}(\text{Ru}^{\text{IV}}\text{Pc}(\text{tBu})_4)_2$ колебания $\nu(\text{Ru}=\text{O})$ наблюдаются при 843 см^{-1} [37]). Фиксируется смещение полосы колебаний $\nu(\text{Ru}=\text{C}=\text{Ru})$ на 39 см^{-1} в область низких частот (рис. 2б). ИК-спектр водного раствора комплекса $1/\text{tBuOOH}$ ($C_{\text{tBuOOH}} = 6.4 \times 10^{-2}$ моль/л) также показал наличие двух сильных полос при 1366 и 1337

см^{-1} , соответствующих частотам валентных колебаний связей $C_{\alpha}-C_{\beta}$ и $C_{\alpha}-N$ пиррольного фрагмента катион-радикала каждого фталоцианинового звена в дважды окисленном комплексе (рис. 2в). Образование дикатион-дирадикала контролировали по ЭСП. Также наблюдается присутствие полосы колебаний $\nu(\text{Ru}=\text{O})$ с частотой 850 см^{-1} , фиксируется низкочастотный сдвиг полосы колебания мостиковой связи $\nu(\text{Ru}=\text{C}=\text{Ru})$ на 50 см^{-1} , которая в исходном димерном комплексе проявляется при 1010 см^{-1}

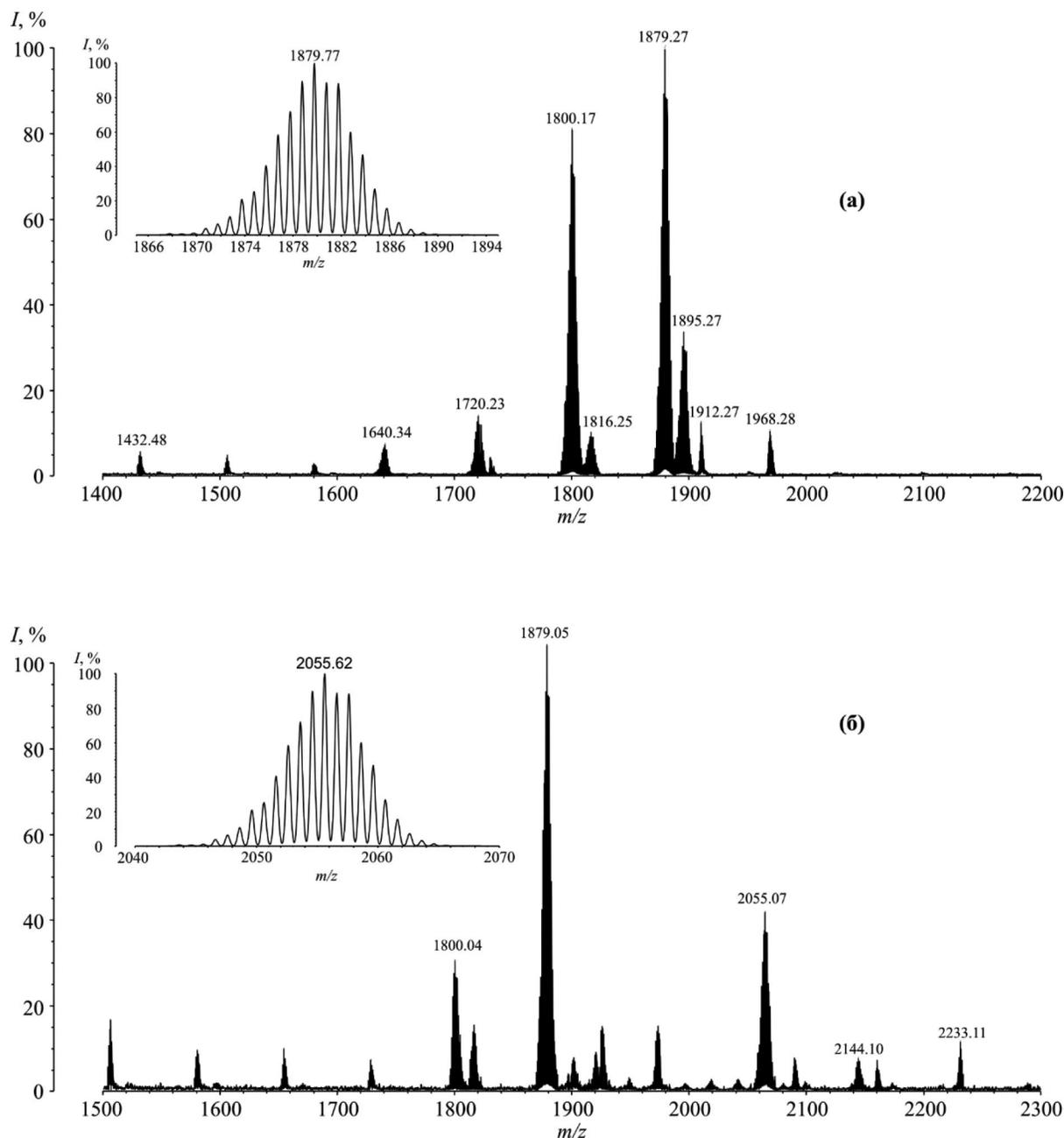


Рис. 3. Масс-спектр реакционной смеси $1/\text{tBuOOH}$ ($C_{\text{tBuOOH}} = (0.9-6) \times 10^{-2}$ моль/л): а) водный раствор; б) буферный раствор при pH 9.

(рис. 2а, 2в). Смещение полосы колебаний $\nu(\text{Ru}=\text{C}=\text{Ru})$ свидетельствует об изменении положения атома рутения относительно координационной плоскости, вызванное возникновением связи $\text{Ru}=\text{O}$ в димерном комплексе.

В масс-спекте $1/\text{BuOOH}$ ($C_{1/\text{BuOOH}} = 6 \times 10^{-2}$ моль/л) обнаруживается доминирующий сигнал с $m/z = 1879.27$, относящийся к $[\mathbf{1}]^+$. Ионы $[\mathbf{1} + \text{O}]^+$, $[\mathbf{1} + 2\text{O} + \text{H}]^+$ и $[\mathbf{1} + \text{O} + \text{O}'\text{Bu}]^+$ демонстрируют характерные пики при $m/z = 1895.27$ (теоретически рассчитанная масса 1895.76), 1912.27 (1912.76) и 1968.28 (1968.83) соответственно. Вследствие фрагментации в масс-спектре наблюдаются сигналы с $m/z = 1800.17$ (1799.81), 1720.23 (1719.85), 1640.34 (1639.90), соответствующие ионам $[\mathbf{1}-\text{SO}_3]^+$, $[\mathbf{1}-2\text{SO}_3]^+$, $[\mathbf{1}-3\text{SO}_3]^+$ (рис. 3а). Отрыв сульфогруппы может наблюдаться в результате диссоциативной ионизации. Точная молекулярная масса и картина распределения изотопов $[\mathbf{1}]^+$ идентичны теоретически предсказанным для комплекса **1**. Анализ масс-спектров позволяет сделать вывод о том, что в реакционной смеси существует оксоформа. Присутствие иона $[\mathbf{1} + \text{O} + \text{O}'\text{Bu}]^+$ может свидетельствовать о восстановлении одного из катион-радикальных фталоцианиновых звеньев при окислении *трет*-бутилгидропероксида дикатионом или соответствовать донорно-акцепторному пероксокомплексу.

Чтобы подтвердить предположение о форме окисленных частиц, мы использовали метод ЭПР. Спектр ЭПР одноэлектронного окисленного комплекса ($1/\text{BuOOH}$, $C_{1/\text{BuOOH}} = 3.7 \times 10^{-3}$ моль/л) представлен на рис. 1а'. Наличие резонансного сигнала при $G = 2.0032$, близком к значению свободного электрона ($G = 2.002$), согласуется с дуплетным состоянием ($S = 1/2$) с одним неспаренным электроном, наблюдаемым для π -катион-радикальной формы. Для дважды окисленной формы ($1/\text{BuOOH}$, $C_{1/\text{BuOOH}} = 6.8 \times 10^{-2}$ моль/л) в ЭПР-спектре не обнаружен резонансный сигнал, характерный для низкоспинового состояния π -катион-радикала. Это подтверждает наше предположение о антиферромагнитном сопряжении между двумя спинами катион-радикалов фталоцианиновых звеньев через карбидный мостик. Отсутствие сопряжения между двумя окисленными макроциклическими ядрами должно приводить к возникновению сигнала в ЭПР-спектре, близкого к сигналу органического радикала.

Как известно, образование ключевых активных интермедиатов (Cpd I и II) на пути “пероксидного шунта” в каталитическом цикле P450 идет через две последовательные стадии, включающие предварительную равновесную реакцию координации, про-

дуктом которой является гидро-, ацил- или алкил-пероксокомплекс (Cpd 0), и последующий гомолитический или гетеролитический разрыв связи $\text{O}-\text{O}$ в координированной молекуле пероксида [1–3, 5]. Способ разрыва связи $\text{O}-\text{O}$ в интермедиате (HOOR/ROO)–MP определяется многими факторами, включая электронную и стерическую природу макроциклического и аксиального лигандов, химическую идентичность окислителя, полярность, кислотность и протонные/апротонные свойства выбранного растворителя [8, 34, 36, 62].

Стабильность и реакционная способность соединения (HOOR/ROO)–MP определяют тип конечной формы модели активного центра цитохрома P450 на стадии “пероксидного шунта”. Однако природа конечных каталитически активных частиц в реакционной среде не всегда должна быть идентична природе первичного продукта разрыва связи $\text{O}-\text{O}$ в промежуточном (HOOR/ROO)–MP. В зависимости от выбранных условий реакции промежуточные формы могут заметно различаться, что затрудняет идентификацию подлинной частицы, вызывая тем самым множество дискуссий. Данный аспект является важным для исследований интермедиатов и продуктов каталитических реакций оксигенации.

Образованию высокоокисленных форм μ -димерных тетрапиррольных комплексов железа и рутения при активации пероксидов также предшествует аксиальная координация молекулы окислителя с последующим разрывом связи $\text{O}-\text{O}$ в донорно-акцепторном комплексе [36, 39]. В рассматриваемых условиях вероятность двухэлектронного химического окисления может определяться как первой, так и второй модельными стадиями “пероксидного шунта” и быть связана с природой макроциклического лиганда, растворителя и пероксида. Наличие электроноакцепторных сульфогрупп во фталоцианиновом лиганде способствуют уменьшению электронной плотности в макроцикле и увеличению положительного эффективного заряда на катионе металла, что определяет возможность более успешной координации двух молекул пероксида (первая стадия) при увеличении его концентрации по сравнению с μ -карбидодимерным *трет*-бутилфталоцианином рутения [37]. Вода также обеспечивает более легкое присоединение двух молекул окислителя, создавая переходное полярное состояние для $1/\text{BuOOH}$. Гомолитический разрыв связи $\text{O}-\text{O}$ в координированных молекулах пероксида приводит к образованию двух π -катион-радикалов на двух фталоцианиновых макроциклах (вторая стадия).

Наблюдаемые спектральные характеристики и литературные данные свидетельствуют о зависимости образования разных окисленных форм димерного комплекса рутения от концентрации пероксида, природы макроцикла и растворителя [36–39, 40–45, 52].

С целью определения влияния рН среды на генерирование реакционноспособных интермедиатов димерным комплексом **1** ($C_1 = 5.6 \times 10^{-6}$ моль/л) при активации пероксида ($C_{t\text{BuOOH}} = 9.83 \times 10^{-3}$ моль/л), мы провели кинетические исследования в буферном растворе при рН 9–11. Спектральные изменения, сопровождающие реакцию **1** с $t\text{BuOOH}$, показывают образование новой частицы, ЭСП которой отличается от исходного лишь небольшим смещением и снижением интенсивности Q -полосы при $\lambda = 607$ нм, с сохранением изобестических точек при 675, 495 и 368 нм (рис. 4). Характер трансформации ЭСП хорошо согласуется с нашими предыдущими исследованиями редокс-свойств μ -нитридодимерного фталоцианината железа(IV) [36] и позволяет отнести данный интермедиат к донорно-акцепторному комплексу $(t\text{BuOO})_n(\text{Ru}^{\text{IV}}\text{PcS}_4)_2\text{C}$ (**4**). В условиях слабощелочной и щелочной среды пероксид может частично диссоциировать с образованием ионов $t\text{BuOO}^-$, которые легче и прочнее связываются с катионом металла, чем молекулы пероксида. Гидро-, ацил- и алкилпероксокомплексы выступают моделями Cpd 0 в каталитическом цикле цитохрома P450 и участвуют в реакциях эпоксилирования, гидроксигерирования и сульфоксилирования, проявляя высокую реакционную способность [63–65]. Их исследование связано с определенными трудностями, обусловленными низкой устойчивостью. В условиях нашего эксперимента алкилпероксокомплекс μ -карбидодимерного фталоцианината рутения **4** относительно стабилен, что позволяет исследовать его реакционную способность. Во времени он переходит в форму **3** (рис. 4). Существование пероксида в щелочной среде в виде ионов и возможность координации двух молекул окислителя в водной среде позволяют предположить, что в условиях схожих концентраций по реагентам соединение **4** имеет вид $\text{C}(\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{OO}^t\text{Bu})\text{PcS}_4)_2$. Увеличение рН от 9 до 11 при постоянной концентрации пероксида приводит к росту скорости образования алкилпероксокомплекса **4**. Время реакции уменьшается с 32 до 5 мин.

В ИК-спектре буферного раствора (рН 9) соединения **4** полоса колебания мостиковой связи $\nu(\text{Ru}=\text{C}=\text{Ru})$ проявляется при 982 см^{-1} , наблюдаются полосы колебаний $\nu(\text{Ru}-\text{O})$ и $\nu(\text{O}-\text{O})$ в $t\text{BuOO}-\text{Ru}$ с частотами при 572 и 877 см^{-1} . Характерные по-

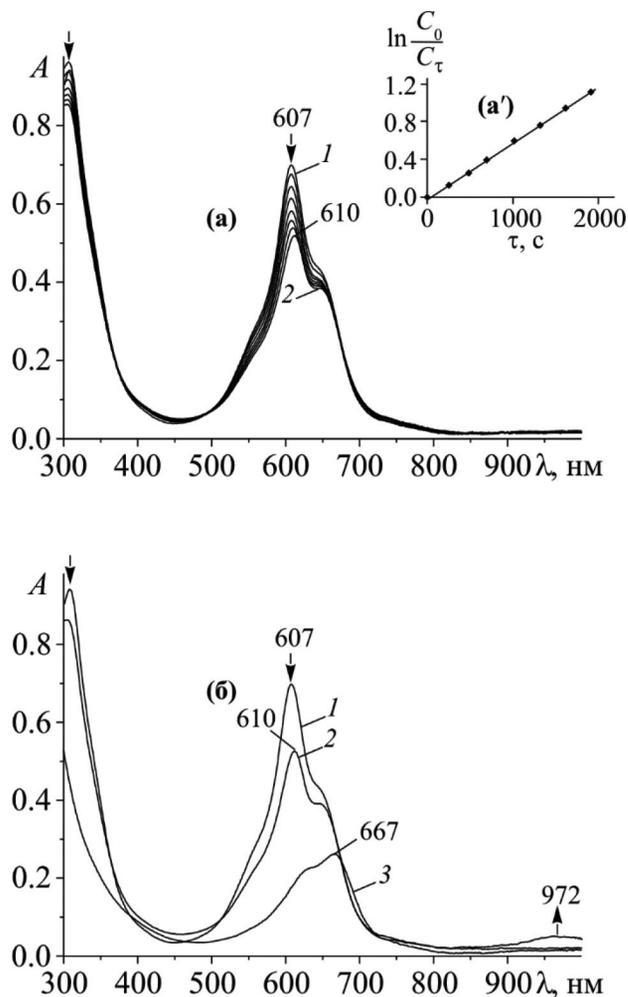


Рис. 4. Изменение ЭСП комплекса **1** ($C_1 = 5.6 \times 10^{-6}$ моль/л) в ходе реакции с *трет*-бутилгидропероксидом ($C_{t\text{BuOOH}} = 9.83 \times 10^{-3}$ моль/л) в буферном растворе (рН 9) при 295 К: образование алкилпероксокомплекса (а), зависимость $\ln(C_0/C_t)$ от t на полосе при $\lambda = 605$ нм (а'); образование дикатион-дирадикала из алкилпероксокомплекса (б); спектральные кривые: **1** – исходный димер, **2** – алкилпероксокомплекс **4**, **3** – дикатион-дирадикал **3**.

лосы для катион-радикальной формы в области $1337\text{--}1368 \text{ см}^{-1}$ не фиксируются (рис. 2г).

В масс-спектрах буферного раствора $1/t\text{BuOOH}$ ($C_{t\text{BuOOH}} = 9.83 \times 10^{-3}$ моль/л) с рН 9 присутствуют ион $[\mathbf{1}]^+$ с доминирующим пиком $m/z = 1879.05$ и сигналы более низкой интенсивности при $m/z = 2055.07, 2144.1$ и 2233.11 , относящиеся к ионным формам $[\mathbf{1}-8\text{H} + 8\text{Na}]^+$, $[\mathbf{1}-8\text{H} + 8\text{Na} + \text{OO}^t\text{Bu}]^+$ и $[\mathbf{1}-8\text{H} + 8\text{Na} + 2\text{OO}^t\text{Bu}]^+$ (рис. 3б). Наблюдаемые изотопные структуры сигналов точно совпадают с их теоретическими распределениями. Полученные спектральные данные свидетельствуют о наличии в реак-

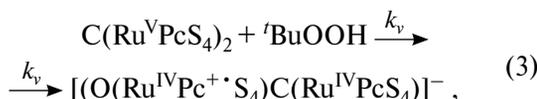
ционной смеси алкилпероксокомплекса состава $S_4Pc(OO^tBu)Ru^{IV}=C= Ru^{IV}PcS_4$ и $(S_4Pc(OO^tBu)Ru^{IV})_2C$.

Реакция комплекса **1** ($C_1 = 5.6 \times 10^{-6}$ моль/л) с трет-бутилпероксидом в воде при 298 К идет во времени и сопровождается характерной трансформацией ЭСП исходного соединения (рис. 1), что позволяет получить кинетические параметры этого процесса. В зависимости от концентрации пероксида высокоокисленный интермедиат представляет собой π -катион-радикал **2** или дикатион **3**. Кинетические исследования образования оксоформы **2** проводили с учетом спектральных изменений в условиях псевдопервого порядка по исходному комплексу **1** (концентрация пероксида на три порядка превышает концентрацию **1** при одинаковых условиях эксперимента). Зависимость концентрации комплекса от времени в координатах $\ln(C_0/C_t) - f(t)$ имеет линейный вид, значения $k_{эф}$ показывают удовлетворительное постоянство и коррелируют с концентрацией пероксида. Из линейной зависимости $k_{эф}$ от C_{HOOtBu} ($3.68 \times 10^{-3} - 1.2 \times 10^{-2}$ моль/л) (рис. 5) по уравнению:

$$\lg k_{эф} = \lg k_v + n \lg [^tBuOOH] \quad (2)$$

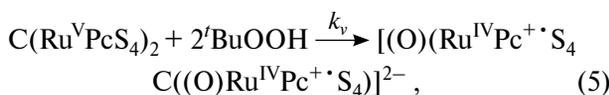
определены первый порядок по tBuOOH ($n = 1$) и константа скорости реакции k_v , равная $1.02 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$.

На основании спектральных изменений с учетом полученных кинетических параметров одноэлектронное окисление комплекса **1** и скорость этого процесса описываются уравнениями:



$$-dc_{C(Ru^{IV} P c S_4)_2} / dt = k_v [C(Ru^{IV} P c S_4)_2] [^tBuOOH]. \quad (4)$$

Образование дикатиона **3** также проходит в условиях псевдопервого порядка по исходному комплексу при $C_{HOOtBu} = 3.85 \times 10^{-2} - 8.8 \times 10^{-2}$ моль/л в соответствии с реакцией (5), характеризуется вторым порядком по tBuOOH , константой скорости $k_v = 1.82 \text{ моль}^{-2} \text{ с}^{-1} \text{ л}^2$ (рис. 5) и уравнением (6):



$$-dC_{C(Ru^{IV} P c S_4)_2} / dt = k_v [C(Ru^{IV} P c S_4)_2] [^tBuOOH]^2. \quad (6)$$

Высокая реакционная способность данного интермедиата определяет его участие в реакции с пероксидом (рис. 1б).

В равных условиях (псевдопервый порядок по комплексу **1** $C_1 = 5.6 \times 10^{-6}$ моль/л, $C_{^tBuOOH} = 9.83 \times 10^{-3}$ моль/л, при pH 9–11 (рис. 4)) кинетические

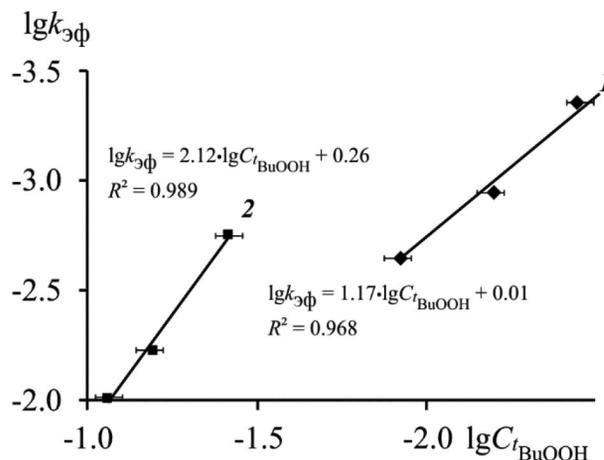


Рис. 5. Зависимость $\lg k_{эф} - \lg C_{^tBuOOH}$ для реакции **1** ($C_1 = 5.6 \times 10^{-6}$ моль/л) с tBuOOH : 1 – одноэлектронное окисление комплекса ($C_{^tBuOOH} = 3.68 \times 10^{-3} \div 1.2 \times 10^{-2}$ моль/л); 2 – двухэлектронное окисление комплекса ($C_{^tBuOOH} = 3.85 \times 10^{-2} \div 8.8 \times 10^{-2}$ моль/л).

исследования показали pH-зависимое образование алкилпероксокомплекса **4**. Значения эффективной константы скорости реакции ($k_{эф}$) увеличиваются в ряду pH: 9 ($k_{эф} = 8.44 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$) (рис. 4а') < 10 ($k_{эф} = 1.82 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$) < 11 ($k_{эф} = 6.94 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$). В диапазоне pH 9–11 за счет частичной диссоциации tBuOOH создаются условия существования в реакционной смеси частиц $^tBuOO^-$. Более высокая координирующая способность ионной формы $^tBuOO^-$ по сравнению с молекулярной tBuOOH создает условия для более прочного присоединения пероксида в виде иона и, как следствие, образования устойчивой формы **4**.

Как отмечалось выше, генерирование высокоокисленных форм включает две стадии реакции, первая из которых приводит к образованию донорно-акцепторного комплекса состава $(^tBuOOH)_n(Ru^{IV} P c S_4)_2C$ или алкилпероксокомплекса $(^tBuOO)_n(Ru^{IV} P c S_4)_2C$, характеризующегося константой устойчивости. Вторая стадия включает гомолитическое расщепление связи O–O в аксиальном комплексе, сопровождающееся образованием высокоокисленных оксоформ **2** или **3** с характерным ЭСП (рис. 1). Поэтому координирующая способность соединения существенно влияет на скорость активации пероксида.

Полученные спектральные характеристики в сочетании с теоретическими расчетами свидетельствуют об индуцированном комплексом **1** генерировании высокоокисленных форм **2** и **3**, а также комплекса **4**, являющегося моделью Cpд 0.

Окисление органических красителей активными интермедиатами 2, 3 и 4

Возможность селективного получения и идентификации реакционноспособных частиц, образующихся при активации *трет*-бутилгидропероксида, наряду со стабильностью в течение определенного времени в воде и буферном растворе при pH 9–11 позволяет сравнить их реакционную способность по отношению к различным субстратам (OrangeII и RB) в темновых условиях.

Конкретное реакционноспособное промежуточное соединение получали в растворе ($C_1 = 5.6 \times 10^{-6}$ моль/л, $C_{tBuOOH} = 3.68 \times 10^{-3} - 6.2 \times 10^{-2}$ моль/л), как описано выше. Его образование и стабильность непрерывно контролировали с помощью УФ-видимой спектроскопии.

Окисление OrangeII. Реакцию проводили в условиях псевдопервого порядка по комплексу при избыточной концентрации субстрата ($C_{OrangeII} = 8.64 \times 10^{-4}$ моль/л) в воде и буферном растворе при pH 9 и 295 K.

К активным формам μ -карбидодимерного сульфоталоцианидата рутения(IV) (2–4) добавляли краситель и наблюдали уменьшение оптической плотности на полосе поглощения OrangeII при $\lambda_{max} = 485-486$ нм до ее исчезновения в ЭСП (рис. 6). Время реакции окисления красителя активными формами 2, 3 и 4 составляло 27, 18 и 5 мин соответственно, что обеспечивает удовлетворительную основу для оценки эффективности данного процесса. В отсутствие $C(Ru^{IV}PcS_4)_2$ окисление пероксидом субстрата протекает медленно, его деградация за 24 ч составляет ~5–8%. Окисление OrangeII может протекать по пути симметричного расщепления связи N=N с образованием ариламинов и последующей деградацией более стабильных первичных продуктов деструкции, а также по механизму несимметричного расщепления с образованием диазабензолсульфо кислоты и замещенного фенола [66].

Эффективные константы скорости реакции псевдопервого порядка получены при равных условиях. Анализ этих данных показывает, что величина $k_{эф}$ увеличивается в ряду форм: 2 ($8.43 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$) < 3 ($2.42 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$) < 4 ($1.28 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$) (рис. 7). Следует отметить увеличение реакционной способности формы 4 в отношении данного красителя. Снижение скорости реакции с участием радикальных форм 2 и 3 может быть связано с тем, что они расходуются не только на окисление OrangeII, но и на окисление пероксида.

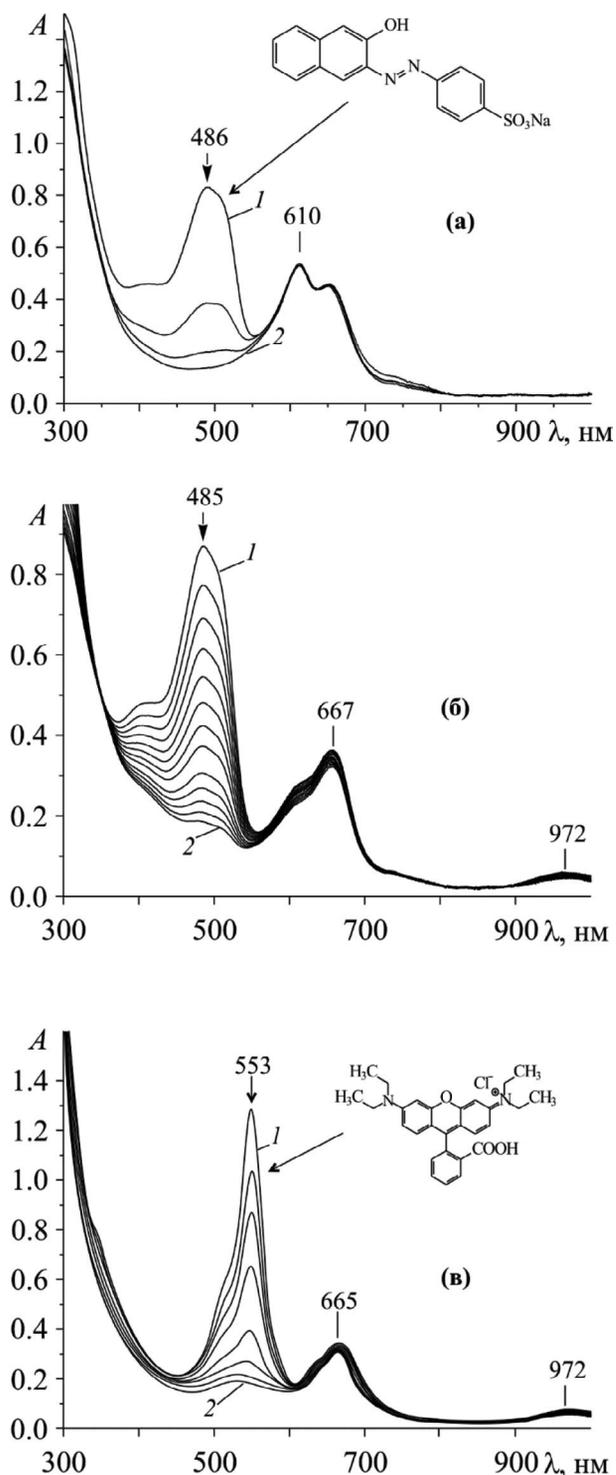


Рис. 6. Изменения ЭСП красителя при его окислительной конверсии в присутствии активных форм комплекса 1 ($C_1 = 5.6 \times 10^{-6}$ моль/л, $C_{tBuOOH} = 3.68 \times 10^{-3} - 6.2 \times 10^{-2}$ моль/л) при 298 K: а – OrangeII ($C_{OrangeII} = 8.64 \times 10^{-4}$ моль/л)/форма 4 в буферном растворе (pH 9): 1 – сразу после добавления красителя, 2 – через 5 мин; б – OrangeII/форма 3: 1 – сразу после добавления красителя, 2 – через 18 мин; в – RB/форма 3 ($C_{RB} = 1.7 \times 10^{-5}$ моль/л): 1 – сразу после добавления красителя, 2 – через 36 мин.

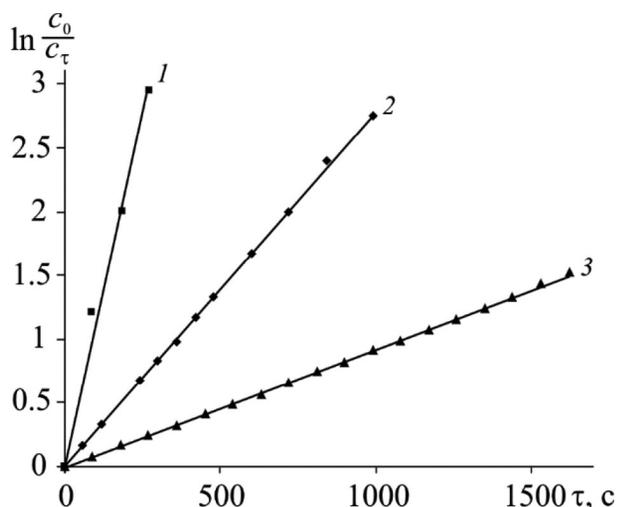


Рис. 7. Зависимость $\ln(C_0/C_\tau)$ от времени (τ) для реакции окисления Orange II на полосе при $\lambda = 485$ нм: 1 – с формой 4, 2 – с формой 3, 3 – с формой 2.

Устойчивость активной частицы подтверждается дальнейшим протеканием конверсии Orange II без добавок ${}^1\text{BuOON}$. При следующем добавлении в конечный раствор новой порции субстрата полоса Orange II при $\lambda = 485$ нм снова исчезает с сохранением полос активных форм для шести последовательных циклов. Степень конверсии (%) красителя составляет 96–98%, а наблюдаемая константа скорости разложения Orange II изменяется незначительно (рис. 8). Дегградация активной формы составляет ~12%. Все активные частицы, регенерированные в соответствующих реакционных смесях, эффективно осуществляют распад красителя (рис. 8). Реакционная способность частиц 3 и 4 при рециклировании начинает снижаться после шестого цикла. Причина такого каталитического поведения этих форм в том, что частица 3 восстанавливается в 2 при окислении субстрата и параллельно пероксида. А форма 4 со временем частично переходит в 3, которая, в свою очередь, восстанавливается в 2.

Окисление родамина Б (RB). В систему ${}^1\text{BuOON}$ (условия $C_1 = 5.6 \times 10^{-6}$ моль/л, $C_{{}^1\text{BuOON}} = 6.2 \times 10^{-2}$ моль/л определяют образование формы 3) был добавлен родамин Б ($C_{\text{RB}} = 1.4 \times 10^{-5}$ моль/л). В ЭСП реакционной смеси наблюдается падение интенсивности полосы поглощения RB при $\lambda = 553$ нм, что свидетельствует о конверсии красителя (рис. 6). Реакция идет в условиях псевдопервого порядка, о чем свидетельствует линейная зависимость в координатах $\ln C_0/C_\tau$ от τ и характеризуется $k_{\text{эф}} = 7.249 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

Установлено, что форма 3 сохраняет активность при добавлении новых порций субстрата и снижает свою активность после третьего цикла (рис. 8). Это, возможно, связано с частичным восстановлением катион-радикала в форму 2 и ее участием в последующих реакциях. Степень дегградации RB для пяти последовательных циклов составляет 94–98%. Конверсии катионного ксантенового красителя в присутствии формы 4 не происходит, что, вероятно, связано с механизмом его окисления [67].

Следует отметить, что образующиеся в результате активации пероксида радикалы типа RO^\bullet могут участвовать в окислении красителя. Однако скорость такой реакции намного ниже [67, 68], чем конверсия,

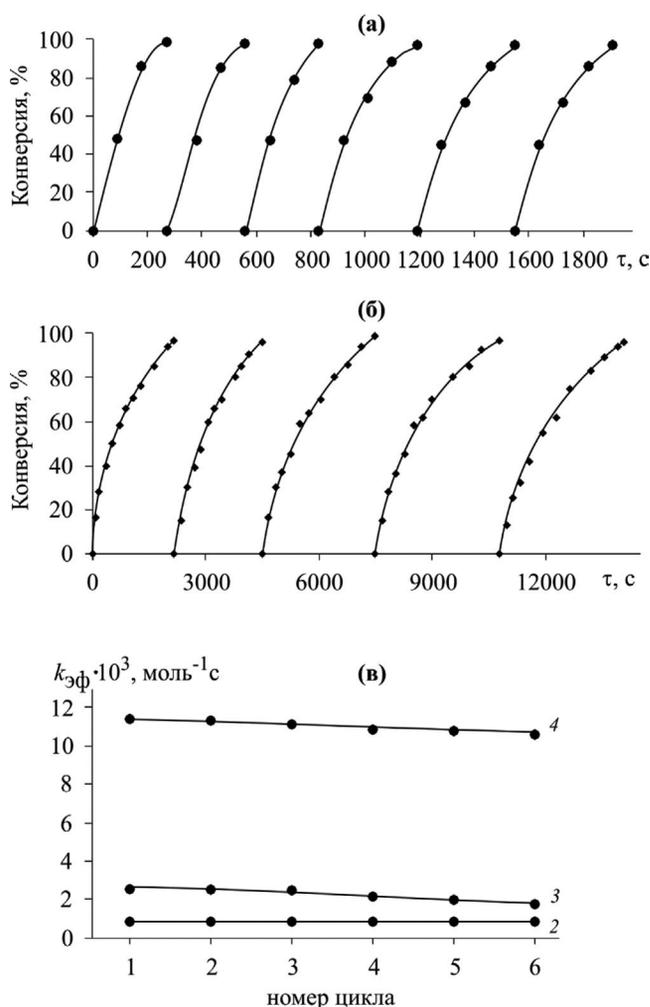


Рис. 8. Конверсия красителя (%) при периодическом его добавлении к активной форме комплекса 1: а – Orange II ($C_{\text{Orange II}} = 8.64 \times 10^{-4}$ моль/л) в присутствии формы 4; б – RB ($C_{\text{RB}} = 1.7 \times 10^{-5}$ моль/л) в присутствии формы 3; в – изменение величины $k_{\text{эф}}$ при проведении шести циклов конверсии Orange II с участием форм 2–4.

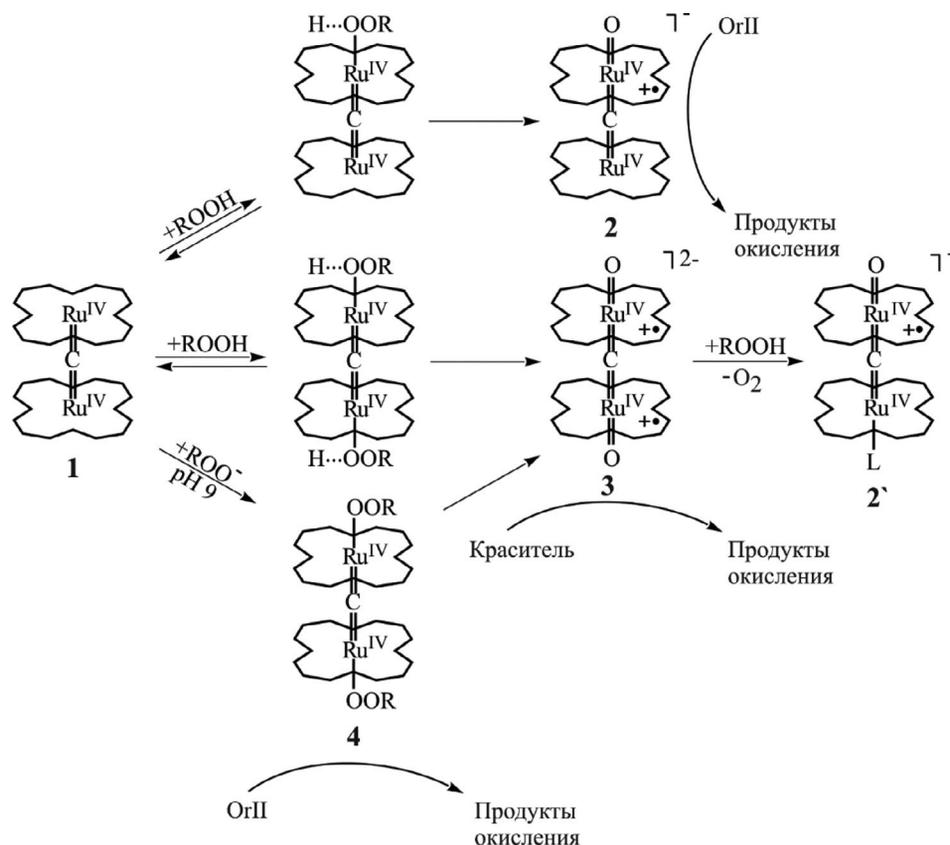


Схема 2

наблюдаемая в данных исследованиях. То, что малые радикалы незначительно влияют на скорость окисления в исследуемых системах, также видно из ряда экспериментов, проведенных нами с использованием 2,2-дифенил-1-пикрилгидразила (DPPH) в качестве поглотителей свободных радикалов [38]. Мы показали, что при окислении каротина мономерным дикатион-дирадикалом фталоцианината рутения(II) константа скорости реакции снижается на 20% в присутствии DPPH.

На основании спектральных изменений и кинетических параметров, характеризующих образование и реакционную способность активной частицы в окислении субстратов, можно предположить, что один из вероятных механизмов исследуемого процесса описывается схемой 2. На фоне более высокой реакционной способности активных форм димерного комплекса рутения(IV) по сравнению с радикалами $RO\cdot$ мы не включаем их в данную упрощенную схему.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Объединенные экспериментальные и теоретические исследования предоставили возможность получить ценную информацию о химическом генери-

ровании и активности высокореакционноспособных форм водорастворимого μ -димерного фталоцианина рутения(IV), которая демонстрирует потенциал их использования для создания катализаторов. Показана высокая активность и селективность формы 4 как модельного соединения $Spd0$. Такие факторы, как координирующая способность комплекса, определяемая его природой, концентрация и форма существования пероксида в растворе, позволяют моделировать стадию “пероксошунта” с прямым спектральным наблюдением образования различных интермедиатов, в том числе дикатион-дирадикала.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-23-00421) с привлечением оборудования центра коллективного пользования Верхневолжского регионального центра физико-химических исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cytochrome P450: Structure, Mechanism, and Biochemistry / Ed. Ortiz de Montellano P.R. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2005. 690 p. <https://doi.org/10.1007/b139087>
2. Denisov I.G., Makris T.M., Sligar S.G. et al. // Chem. Rev. 2005. V. 105. № 6. P. 2253. <https://doi.org/10.1021/cr0307143>
3. Fumito T., Mikiya M., Shinya N. et al. // Coord. Chem. Rev. 2002. V. 226. № 1–2. P. 219. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(01\)00444-1](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(01)00444-1)
4. Eric R., Alexandra L., Mélanie Q. et al. // Coord. Chem. Rev. 1998. V. 178–180. P. 1407. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(98\)00148-9](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(98)00148-9)
5. Meunier B., de Visser S.P., Shaik S. // Chem. Rev. 2004. V. 104. № 9. P. 3947. <https://doi.org/10.1021/cr020443g>
6. Omura K., Aiba Y., Suzuki K. et al. // ACS Catal. 2022. V. 12. № 18. P. 11108. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c01345>
7. Bhunia S., Ghatak A., Dey A. // Chem. Rev. 2022. V. 122. № 14. P. 12370. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c01021>
8. Nam W. // Acc. Chem. Res. 2007. V. 40. № 7. P. 522. <https://doi.org/10.1021/ar70002>
9. Kent M.U., Jushchhyshyn I.M., Hollenberg F.P. // Curr. Drug Metab. 2001. V. 2. № 3. P. 215. <https://dx.doi.org/10.2174/1389200013338478>
10. John B.S., Stephen G.S., Dominick L.C. // Pharmacol. Ther. 1981. V. 12. № 1. P. 43. [https://doi.org/10.1016/0163-7258\(81\)90075-9](https://doi.org/10.1016/0163-7258(81)90075-9)
11. Nam W., Ryu Y.O., Song W.J. // J. Biol. Inorg. Chem. 2004. V. 9. № 6. P. 654. <https://doi.org/10.1007/s00775-004-0577-5>
12. Nam W., Lim M.H., Lee H.J. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. № 28. P. 6641. <https://doi.org/10.1021/ja000289k>
13. Collman J.P., Chien A.S., Eberspacher T.A. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. № 45. P. 11098. <https://doi.org/10.1021/ja000961d>
14. Collman J.P., Zeng L., Decréau R.A. // Chem. Commun. 2003. P. 2974. <http://dx.doi.org/10.1039/B310763A>
15. Nam W., Jin S.W., Lim M.H. et al. // Inorg. Chem. 2002. V. 41. № 14. P. 3647. <https://doi.org/10.1021/ic011145p>
16. Shaik S., Hirao H., Kumar D. // Acc. Chem. Res. 2007. V. 40. № 7. P. 532. <https://doi.org/10.1021/ar600042c>
17. Franke A., Fertinger C., van Eldik R. // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. № 28. P. 5238. <https://doi.org/10.1002/anie.200800907>
18. Hessenauer-Ilicheva N., Franke A., Wolak M. et al. // Chem. Eur. J. 2009. V. 15. № 45. P. 12447. <https://doi.org/10.1002/chem.200901712>
19. Baglia R.A., Zaragoza J.P.T., Goldberg D.P. // Chem. Rev. 2017. V. 117. № 21. P. 13320. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00180>
20. Huang X., Groves J.T. // Chem. Rev. 2018. V. 118. 5. P. 2491. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00373>
21. Guo M., Corona T., Ray K. et al. // ACS Cent. Sci. 2019. V. 5. № 1. P. 13. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.8b00698>
22. Cipriano L.A., Di Liberto G., Pacchioni G. // ACS Catal. 2022. V. 12. № 19. P. 11682. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c03020>
23. Groves J.T., Myers R.S. // J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105. № 18. P. 5791. <https://doi.org/10.1021/ja00356a016>
24. Koifman O.I., Ageeva T.A., Beletskaya I.P. et al. // Macroheterocycles. 2020. V. 13. № 4. P. 311. <https://doi.org/10.6060/mhc200814k>
25. Kang Y., Chen H., Jeong Y.J. et al. // Chem. Eur. J. 2009. V. 15. № 39. P. 10039. <https://doi.org/10.1002/chem.200901238>
26. Yakushev A.A., Averin A.D., Maloshitskaya O.A. et al. // Macroheterocycles. 2018. V. 11. № 2. P. 135. <https://doi.org/10.6060/mhc180276a>
27. Функциональные материалы на основе тетрапиррольных макрогетероциклических соединений / Под. ред. Койфмана О.И. М.: URSS, 2019. 848 с. ISBN 978-5-9710-6952-2
28. Christendat D, David M.-A., Morin S. et al. // J. Porphyr. Phthalocyanines. 2005. V. 9. № 9. P. 626. <https://doi.org/10.1142/S1088424605000733>
29. Balkus K.J., Eissa M., Lavado R. // Studies in Surface Science and Catalysis. 1995. V. 94. P. 713. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(06\)81288-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(06)81288-7)
30. Balkus K.J.Jr., Eissa M., Levado R. // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 43. P. 10753. <https://doi.org/10.1021/ja00148a022>
31. Alexiou C., Lever A.B.P. // Coord. Chem. Rev. 2001. V. 216–217. P. 45. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(01\)00350-2](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(01)00350-2)
32. Rawling T., McDonagh A. // Coord. Chem. Rev. 2007. V. 251. № 9–10. P. 1128. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2006.09.011>
33. Cammidge A.N., Berber G., Chambrier I. et al. // Tetrahedron. 2005. V. 61. № 16. P. 4067. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2005.02.027>
34. Cailler L.P., Clémancey M., Barilone J. et al. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. № 2. P. 1104. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b02718>
35. Kroitor A.P., Cailler L.P., Martynov A.G. et al. // Dalton Trans. 2017. V. 46. № 45. P. 15651. <http://dx.doi.org/10.1039/C7DT03703A>
36. Зайцева С.В., Зданович С.А., Тюрин Д.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 3. С. 294. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22030175>

37. *Zaitseva S.V., Tyulyaeva E.Yu., Tyurin D.V. et al.* // *J. Organomet. Chem.* 2020. V. 912. P. 121164.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121164>
38. *Zaitseva S.V., Tyulyaeva E.Yu., Tyurin D.V. et al.* // *Polyhedron.* 2022. V. 217. P. 115739.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.115739>
39. *Sorokin A.B.* // *Catal. Today.* 2021. V. 373. P. 38.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.03.016>
40. *Capobianchi A., Paoletti A.M., Pennesi G. et al.* // *Inorg. Chem.* 1994. V. 33. № 21. P. 4635.
<https://doi.org/10.1021/ic00099a013>
41. *Cailler L.P., Kroitor A.P., Martynov A.G. et al.* // *Dalton Trans.* 2021. V. 50. № 6. P. 2023.
<http://dx.doi.org/10.1039/D0DT04090H>
42. *Симонова О.Р., Зайцева С.В., Тюляева Е.Ю. и др.* // *Журн. физ. химии.* 2018. Т. 92. № 11. С. 1692.
<http://dx.doi.org/10.1134/S0044453718110390>
43. *Зайцева С.В., Симонова О.Р., Зданович С.А. и др.* // *Макрогетероциклы.* 2018. Т. 11. № 1. С. 55.
<http://dx.doi.org/10.6060/mhc180173s>
44. *Тюрин Д.В., Зайцева С.В., Кудрик Е.В.* // *Журн. физ. химии.* 2018. Т. 92. № 5. С. 723.
<https://doi.org/10.7868/S0044453718050084>
45. *Zaitseva S.V., Tyulyaeva E.Yu., Zdanovich S.A. et al.* // *J. Mol. Liq.* 2019. V. 287. P. 111023.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111023>
46. *Kienast A., Galich L., Murray K.S. et al.* // *J. Porphyrins Phthalocyanines.* 1997. V. 1. № 2. P. 141.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1409\(199704\)1:2%3C141::AID-JPP18%3E3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1409(199704)1:2%3C141::AID-JPP18%3E3.0.CO;2-M)
47. *Kluson P., Drobek M., Kalaji A. et al.* // *Res. Chem. Intermed.* 2009. V. 35. № 1. P. 103.
<https://doi.org/10.1007/s11164-008-0003-7>
48. *Barca G.M.J., Bertoni C., Carrington L. et al.* // *J. Chem. Phys.* 2020. V. 152. № 15. P. 154102.
<https://doi.org/10.1063/5.0005188>
49. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 37. № 2. P. 785.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
50. *Pritchard B.P., Altarawy D., Didier B. et al.* // *J. Chem. Inf. Model.* 2019. V. 59. № 11. P. 4814.
<https://doi.org/10.1021/acs.jcim.9b00725>
51. Экспериментальные методы химической кинетики / Под ред. Эмануэля Н.М., Сергеева Г.Б. М.: Высш. шк., 1980. 375с.
52. *Kutsybala D.S., Shokurov A.V., Kroitor A.P. et al.* // *Macrocyclics.* 2021. V. 14. № 1. P. 51.
<https://doi.org/10.6060/mhc210234>
53. *Nyokong T., Gasyana Z., Stillman M.J.* // *Inorg. Chem.* 1987. V. 26. № 7. P. 1087.
<https://doi.org/10.1021/ic00254a025>
54. *Hanack M., Osío-Barcina J., Witke E. et al.* // *Synthesis.* 1992. V. 1992. № 01-02. P. 211.
<https://doi.org/10.1055/s-1992-34149>
55. *Singh A.K., Usman M., Sarkar S. et al.* // *Inorg. Chem.* 2021. V. 60. № 21. P. 16492.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c02331>
56. *Sil D., Dey S., Kumar A. et al.* // *Chem. Sci.* 2016. V. 7. № 2. P. 1212.
<https://doi.org/10.1039/c5sc03120f>
57. *Гришина Е.Г., Макарова А.С., Кудрик Е.В. и др.* // *Журн. физ. химии.* 2016. Т. 90. № 3. С. 477.
<https://doi.org/10.7868/S0044453716030134>
58. *Sugishima M., Sakamoto H., Higashimoto Y. et al.* // *J. Biol. Chem.* 2003. V. 278. № 34. P. 32352.
<https://doi.org/10.1074/jbc.M303682200>
59. *Симонова О.Р., Зайцева С.В., Койфман О.И.* // *Журн. общ. химии.* 2016. Т. 86. № 6. С. 992.
<https://doi.org/10.1134/S1070363216060177>
60. *Pedersen C.J.* // *J. Org. Chem.* 1957. V. 22. № 2. P. 127.
<https://doi.org/10.1021/jo01353a005>
61. *Nakamoto K.* *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds / Handbook of Vibrational Spectroscopy.* Eds Chalmers J.M., Griffiths P.R. John Wiley & Sons, 2006. P. 1872.
<https://doi.org/10.1002/0470027320.s4104>
62. *Chlistunoff J., Sansiñena J.-M.* // *J. Phys. Chem. C.* 2014. V. 118. № 33. P. 19139.
<https://doi.org/10.1021/jp5044249>
63. *Podgorski M.N., Coleman T., Churchman L.R. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2022. V. 28. № 72. P. e202202428.
<https://doi.org/10.1002/chem.202202428>
64. *Coleman T., Kirk A.M., Chao R.R. et al.* // *ACS Catal.* 2021. V. 11. № 4. P. 1995.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.0c04872>
65. *Fertinger C., Hessenauer-Ilicheva N., Franke A. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2009. V. 15. № 48. P. 13435.
<https://doi.org/10.1002/chem.200901804>
66. *Rayati S., Sheybanifard Z.* // *C.R. Chim.* 2016. V. 19. № 3. P. 371.
<https://doi.org/10.1016/j.crci.2015.12.001>
67. *Liang L., Cheng L., Zhang Y. et al.* // *RSC Adv.* 2020. V. 10. P. 28509.
<https://doi.org/10.1039/d0ra03125a>
68. *Li H., Gong Y., Huang Q. et al.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. V. 52. № 44. P. 15560.
<https://doi.org/10.1021/ie401503u>

CHEMICAL GENERATION AND REACTIVITY OF HIGHLY OXIDIZED OXO-SPECIES OF WATER-SOLUBLE μ -CARBIDE DIMER RUTHENIUM(IV) PHTHALOCYANINATE

S. V. Zaitseva^{a,*}, S. A. Zdanovich^a, V. S. Sukharev^b, O. I. Koifman^{a,c}

^aG. A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Science, Ivanovo, 153045 Russia

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

^cN.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

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

The chemical generation of highly oxidized species of μ -carbido dimer water-soluble ruthenium sulfophthalocyaninate in reaction with tert-butyl hydroperoxide was studied using spectral methods. The regularities of the active species formation have been established and a reaction mechanism has been proposed. The coordinating ability of the dimeric complex is shown to determine the possibility of the π -radical cation and diradical cation species formation. The influence of peroxide concentration and pH of the medium on the type of the generated active species capable of oxidizing not only synthetic dye, but also organic peroxide, is demonstrated.

Keywords: phthalocyanine, ruthenium, binuclear complex, oxo-species, cation radical