

УДК 541.128 : 547.979

**МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ ПОРФИНОВЫХ И АЗАПОРФИНОВЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ  
МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ**

*Ениколопян Н. С., Богданова К. А., Аскаров К. А.*

Обобщены результаты исследований каталитического действия металлокомплексов порфинон и азапорфинон в реакциях окисления молекулярным кислородом. Проанализированы различные механизмы действия металлопорфинонных катализаторов и показана связь между особенностями строения этих соединений и спектром их действия. В аспекте проблемы создания новых катализаторов селективного окисления органических соединений в мягких условиях намечены возможные пути поиска систем, в которых металлопорфиноны функционируют в качестве переносчиков кислорода.

Библиография — 161 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	20
II. Механизм активации кислорода	21
III. Механизм активации окисляемого субстрата	35
IV. Катализ распада гидроперекисей	37
V. Заключение	39

**I. ВВЕДЕНИЕ**

Порфириновые соединения входят в состав многих биологически важных веществ, в том числе — в состав ряда окислительных ферментов, таких как оксидазы, пероксидазы и другие. Биологическая активность порфиринов, их причастность к разнообразным процессам жизнедеятельности живых организмов вызывают широкий интерес к этим соединениям [1—23]. Характерные особенности строения металлопорфинон<sup>1</sup>, представляющих собой плоскую циклическую молекулу с развитой системой π-сопряжения, обусловливают их каталитическую активность. В плоских молекулах металлопорфинон пятое и шестое координационные места иона центрального металла доступны для координирования молекул реагентов катализируемой реакции, а развитая система π-сопряжения облегчает перераспределение электронной плотности внутри реакционного комплекса, что снижает активационный барьер реакции.

В настоящее время нам представляется актуальной проблема моделирования ферментативной каталитической активности металлопорфиринов и создания на их основе новых каталитических систем для селективного в отношении продуктов реакции окисления органических субстратов в мягких условиях. В данном обзоре рассмотрен катализ металлопорфириновыми соединениями реакций окисления молекулярным кислородом в аспекте механизмов действия катализатора.

Начало исследований положили работы Кука [24—26] и Пако [27—31], выполненные на фталоцианинах металлов (М-Фц). Позже эти же катализаторы были изучены в работах [32—68]. Синтез полифталоцианинов металлов (М-поли-Фц) [69, 70] привел к интересной модификации фталоцианиновых катализаторов, обладающей еще более развитой системой π-сопряжения и позволяющей вводить в одну и ту же молекулу катализатора ионы разных металлов. Как правило, М-поли-Фц проявляют более высокую каталитическую активность [37,

<sup>1</sup> Металлопорфириновые соединения включают металлопорфирины и металлофталоцианины. В основе скелета молекул порфиринов лежит порфириновый цикл; фталоцианины являются производными азапорфина.

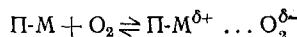
71—80], чем соответствующие мономерные аналоги. Каталитическую активность металлопорфиринов (М-П) начали изучать сравнительно недавно [43, 81—102], что связано, по-видимому, с их меньшей доступностью и меньшей стабильностью по сравнению с М-Фц.

Механизмы катализа металлопорфинами реакций окисления молекулярным кислородом в настоящее время окончательно не выяснены. Однако имеющиеся данные указывают на то, что металлопорфины могут действовать по альтернативным механизмам: по донорному — активируя молекулу кислорода, и по акцепторному — активируя окисляемый субстрат. В литературе обсуждается также третий механизм, согласно которому металлопорфины катализируют распад гидроперекисей, присутствующих в окисляемом субстрате в виде примесей, и таким образом инициируют цепное свободно-радикальное аутоокисление.

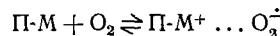
Рассмотрим каждый из этих механизмов подробнее.

## II. МЕХАНИЗМ АКТИВАЦИИ КИСЛОРОДА

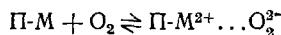
В большинстве систем [32—39, 44, 45, 47, 51, 59—61, 67, 68, 71, 74—79, 81, 83, 85, 86, 88—90, 99—102] в той или иной степени обоснованно предполагается, что молекулярный кислород координируется на ионе металла металлопорфина, причем происходит либо частичный перенос заряда от катализатора к кислороду



либо передача одного



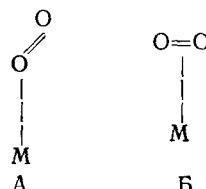
или двух электронов



с образованием супероксо- или пероксокомплекса соответственно.

Хотя прямых доказательств присутствия комплексов металлопорфинов с кислородом в реакционной каталитической системе пока не получено, имеется ряд косвенных указаний в пользу механизма активации кислорода. Один из них — факт существования кислородных 1:1-комплексов металлопорфинов, установленный методами ЭПР и оптической спектроскопии [103—125]. Под влиянием поля иона переходного металла происходит расщепление энергетических уровней двукратно вырожденных антисвязывающих  $\pi^*$ -орбиталей молекулы кислорода, локализация электронов на более стабильной из двух орбиталей и спаривание их спинов; при этом образуется вакантная орбиталь, что приводит к усилению электроакцепторных свойств кислорода.

Известны два типа присоединения в моноядерных комплексах вида  $\text{M} \dots \text{O}_2$  [126]: наклонное концевое присоединение кислорода, при котором атом металла связан только с одним из двух атомов кислорода, причем угол  $\text{M}-\text{O}-\text{O}$  равен  $\sim 120^\circ$  (А); симметричное присоединение кислорода, при котором металл координирован с двойной связью кислорода (Б).



Координационная  $\sigma$ -связь образуется в первом случае между одной из неподеленных электронных пар кислорода и свободной  $d_{z^2}$ -орбиталью металла, а во втором — между заполненной связывающей  $\pi$ -орбиталью молекулы кислорода и незаполненной  $d_{z^2}$ -орбиталью металла. В обоих случаях имеется обратное донорное взаимодействие за счет

ТАБЛИЦА 1

## Строение кислородных комплексов металлокорфинов

M-П	Структура	S	Геометрия	Ссылки
Co(II)-ТФП(Py)	$\text{Co}^{3+}\cdots\text{O}_2^{\cdot-}$	1/2		[88, 104, 107–110, 112, 115, 127]
Fe(II)-П	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Fe}^{2+}\cdots\text{O}_2^{\cdot*} \\ \text{Fe}^{2+}\cdots\text{O}_2\leftrightarrow\text{Fe}^{4+}\cdots\text{O}_2^{2-} \\ \text{Fe}^{3+}\cdots\text{O}_2^{\cdot-} \end{array} \right.$	0		[110, 115, 127, 128]
Mn(II)-ТФП	$\text{Mn}^{4+}\cdots\text{O}_2^{2-}$	3/2		[119, 120, 127]
Mn(II)-ФЦ	$\text{Mn}^{3+}\cdots\text{O}_2^{\cdot-}$	—	—	[121–123]
Cr(II)-ТФП(Py)	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Cr}^{3+}\cdots\text{O}_2^{\cdot-} \\ \text{Cr}^{4+}\cdots\text{O}_2^{2-} \end{array} \right.$	1		[130, 127]

Обозначения: S—полное спиновое квантовое число; ТФП— $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ ,  $\alpha'''$ -тетрафенилпорфин; Py—пиридин.

переноса электронной плотности с одной из дважды занятых  $d_{xz}$  (или  $d_{yz}$ )-орбиталей иона металла на антисвязывающую вакантную  $\pi^*$ -орбиталь молекулы кислорода, причем обратное донорное взаимодействие превалирует над координационным  $\sigma$ -связыванием, так как энергия  $\pi^*$ -уровня кислорода ниже энергии  $d$ -уровней переходных металлов.

Электронная конфигурация и геометрическое строение кислородных комплексов металлокорфинов зависят, по-видимому, как от природы центрального иона металла [127], так и от природы порфинового кольца (табл. 1). В настоящее время считается установленной структура кислородных комплексов Co(II)-порфиринов [88, 104, 107–110, 112]. Это октаэдрические комплексы, имеющие один неспаренный электрон, локализованный на координированном кислороде. По данным рентгеноструктурного анализа, реализуется тип наклонного концевого присоединения молекулы кислорода [115].

Для диамагнитных П-Fe...O<sub>2</sub>-комплексов рассматриваются три варианта электронного строения [110, 115, 127, 128]:

1)  $\text{Fe}^{2+}\cdots\text{O}_2^{\cdot*}$  — молекула кислорода присутствует в синглетном состоянии;

2)  $\text{Fe}^{2+}\cdots\text{O}_2\leftrightarrow\text{Fe}^{4+}\cdots\text{O}_2^{2-}$  — квазинейтральный кислород находится в резонансном равновесии с пероксидным ионом;

3)  $\text{Fe}^{3+}\cdots\text{O}_2^{\cdot-}$  — осуществляется перенос одного электрона иона железа на молекулу кислорода, причем неспаренные спины электронов железа и кислорода спариваются.

Две последние структуры позволяют объяснить факт стабилизации кислородных комплексов Fe-П полярными растворителями.

Кислородные комплексы Mn-П и Mn-ФЦ — пятикоординированные соединения. По совокупности экспериментальных данных (ЭПР и оптическая спектроскопия) и теоретических соображений для тетрафенилпорфинового комплекса предложена пероксидная структура ТФП-Mn<sup>4+</sup>...O<sub>2</sub><sup>2-</sup> [119, 120], и по аналогии с пероксидным комплексом октаэтилпорфирина титана [129] — симметричное присоединение кислорода. В случае фталоцианинового комплекса Mn предполагается супероксидное строение ФЦ-Mn<sup>3+</sup>...O<sub>2</sub><sup>·-</sup> [121–123].

В случае Cr(II)-ТФП(Ру) происходит необратимое присоединение кислорода. Данные ИК-спектроскопии указывают на супероксидную структуру комплекса  $\text{Cr}^{3+}\dots\text{O}_2^{\cdot-}$  [130], теоретические соображения предполагают пероксидное строение  $\text{Cr}^{4+}\dots\text{O}_2^{2-}$  [127].

Образовавшийся в реакционной каталитической системе кислородный комплекс, взаимодействуя с окисляемым субстратом, как правило, инициирует цепное свободно-радикальное окисление, но в некоторых случаях окисление протекает по нецепному механизму.

### 1. Инициирование цепного свободно-радикального окисления

Совокупность фактов, таких как ингибирование процесса радикальными ингибиторами [39, 82, 86, 88], характерный для цепного аутоокисления набор образующихся продуктов (табл. 2), кинетические данные — свидетельствуют об инициировании металлопорфинами в большинстве систем цепного свободно-радикального аутоокисления.

ТАБЛИЦА 2

Состав (%) продуктов аутоокисления циклогексена

Катализатор	<i>t</i> , °C	Циклогекс-1-ен-3-он	Циклогекс-1-ен-3-ол	Элоксициклогексан	Ссылки
Ni-Фц	65	69	24	7	[27]
Fe-ТФП	25	73	24	3	[82]
Mn-ТФП	25	80	18	2	[86]

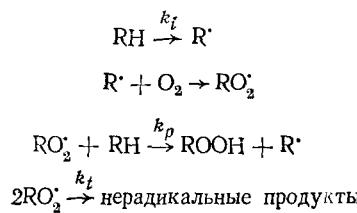
Сопоставление экспериментальных уравнений для скорости окисления ацетальдегида, бензальдегида, циклогексена и 2,5-дигидрофурана [75, 77—79, 85, 88]

$$-d[\text{O}_2]/dt = k[\text{RH}]^{3/2} \cdot [\text{O}_2]^{1/2} \cdot [\text{M-П}]^{1/2}$$

где RH — окисляемый субстрат, с теоретическим уравнением

$$-d[\text{O}_2]/dt = k_p/(2k_t)^{1/2} \cdot [\text{RH}] \cdot v_t^{1/2} \quad (1)$$

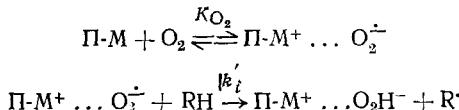
полученным из общепринятой схемы цепного аутоокисления



при допущении достаточно большой длины кинетической цепи и достаточного парциального давления кислорода, приводит к выражению для скорости инициирования

$$v_t = k_t [\text{RH}] \cdot [\text{O}_2] \cdot [\text{M-П}]$$

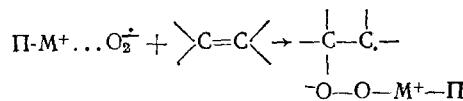
которое позволяет представить стадию инициирования следующим образом:



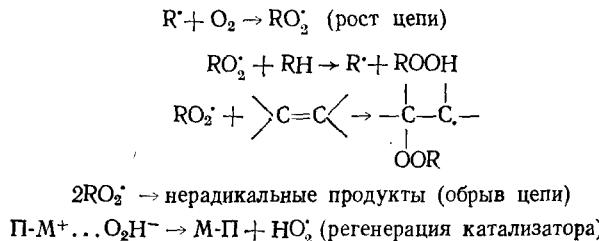
Здесь  $K_{\text{O}_2}$  — константа равновесия реакции образования кислородного комплекса (для краткости мы будем называть ее константой оксигенирования).

Супероксидный комплекс инициирует цепь аутоокисления, отщепляя подвижный водород от молекулы окисляемого субстрата. Считают [85],

что комплекс  $\text{П-М}^+ \dots \text{O}_2^-$  способен разрывать C—H-связи, энергия которых не превышает 79 ккал/моль. При окислении ненасыщенных углеводородов возможно также инициирование атоокисления путем присоединения супероксидного комплекса по двойной связи:



Развитие и обрыв цепи окисления и регенерацию катализатора можно представить следующим образом



В реакциях цепного окисления в большей степени проявляется радикальная природа супероксидного комплекса, о чем свидетельствует факт атаки комплексом  $\text{П-М}^+ \dots \text{O}_2^-$  окисляемого углеводорода в местах наибольшей электронной плотности [85].

Для ряда систем оценены значения констант брутто-реакций и инициирования цепи (табл. 3).

ТАБЛИЦА 3

Значения констант брутто-реакций и инициирования цепи атоокисления в системах, катализируемых металлопорфинами

Субстрат	Катализатор	$t, ^\circ\text{C}$	$10^3 k, (\text{моль/л})^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	$10^3 k_i, (\text{моль/л})^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Ссылки
ДГФ	Co-T( <i>n</i> -CH <sub>3</sub> -Ф)П	30	2,22—2,50	—	[85]
1-Метил-ЦГ	Co-T( <i>n</i> -CH <sub>3</sub> -Ф)П	30	1,4 *	140	[85]
4-Метил-ЦГ	Co-T( <i>n</i> -CH <sub>3</sub> -Ф)П	30	0,24 *	3,97	[85]
ЦГ	Co-T( <i>n</i> -CH <sub>3</sub> -Ф)П	30	0,158—0,184	7,67	[85]
1,3-ЦГ-диен	Co-T( <i>n</i> -CH <sub>3</sub> -Ф)П	30	$6,4 \cdot 10^{-3} *$	0,0414	[85]
Ацетальдегид	Co-T( <i>n</i> -CH <sub>3</sub> -Ф)П	10	28	6	[88]
Бензальдегид **	Co-T( <i>n</i> -CH <sub>3</sub> -Ф)П	10	470—620	—	[79]
Ацетальдегид	Fe, Си-поли-Фц	10	210 *	72	[78]
Ацетальдегид	Fe, Mo-поли-Фц	10	120 *	20	[78]
Ацетальдегид	Fe-поли-Фц	10	82 *	11	[78]
Ацетальдегид	Fe, Co-поли-Фц	10	81 *	11	[78]
Ацетальдегид	Cu, Co-поли-Фц	10	11 *	0,017	[78]
Изобутиральдегид	Fe, Cu-поли-Фц	10	450—670	—	[79]
Акролеин ***	Fe, Си-поли-Фц	40	—	66 ± 2	[75, 77]

\* Оценены нами по данным [85] и [78] соответственно.

\*\* Растворитель—этилизобутират.

\*\*\* Бензол, в остальных случаях—этилацетат.

Примечания: ДГФ—2,5-дигидрофуран, ЦГ—циклогексен, ЦГ-диен—циклогексадиен; Co-T (*n*-CH<sub>3</sub>-Ф)П—Co-тетра (*n*-толил)порфин; для акролеина уравнение скорости реакции окисления имеет более сложный вид, чем уравнение (1), так как в этом случае лимитирующей стадией является реакция ацильного радикала с кислородом (это связано со стабилизацией ацильного радикала акролеина за счет сопряжения с двойной связью);  $k_i = k_i' K_{\text{O}_2}$ .

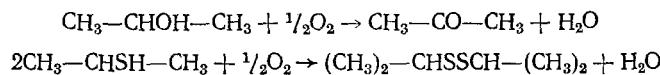
## 2. Катализ нецепного окисления

Для решения задачи селективного окисления органических субстратов молекулярным кислородом особый интерес представляют данные о катализе металлопорфинами нецепного окисления.

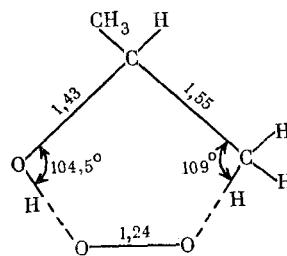
Наблюдаемое при образовании металлопорфинами кислородного комплекса обратное донорное взаимодействие, заключающееся в передаче электронной плотности с одной из заполненных *d*-орбиталей цент-

рального иона металла на антисвязывающую вакантную  $\pi^*$ -орбиталь молекулы кислорода, ослабляет О—O-связь, о чем свидетельствует увеличение расстояния между атомами кислорода в комплексе до 1,24—1,26 Å, по сравнению с соответствующим расстоянием 1,2074 Å в свободной молекуле  $O_2$  [126]. При взаимодействии с окисляемым субстратом может происходить полный разрыв ослабленной О—O-связи и окисление субстрата или за счет внедрения атома кислорода в молекулу субстрата, или за счет отщепления от него атомов водорода [131, 132].

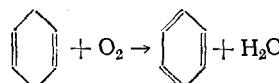
Последний механизм предполагается в реакциях газофазного окисления пропан-2-ола и пропан-2-тиола, катализируемых М-Фц (M=Cr, Mn, Fe, Ni, Cu) при 200—400° С [51, 59, 60]:



Предлагается следующее геометрическое строение переходного реакционного комплекса при окислении пропанола [59] (длины связей даны в ангстремах):



Аналогичным образом происходит, по-видимому, окислительная дегидрогенизация циклогексадиена под действием кислорода воздуха, катализируемая М-Фц (M=Fe, Co, Ni, Cu, Zn) при 250° С [19]:



Комплексные соли некоторых порфирина входят в качестве коэнзимов в состав окислительных ферментов. Попытки моделирования ферментативной каталитической активности долгое время были безуспешны — наблюдалось только радикальное цепное аутоокисление. Однако в последнее время появились сообщения о том, что в некоторых гомогенных жидкофазных системах металлопорфины могут работать как агенты передачи кислорода окисляемому субстрату.

Приводятся данные о моделировании функций монооксигенирующего фермента цитохрома Р-450 [81, 86, 92, 98], способного в клетках живых организмов катализировать гидроксилирование насыщенных и ароматических углеводородов и эпоксидирование ненасыщенных углеводородов. Кофермент цитохрома Р-450 — гемин содержит в качестве аксиального лиганда цистеин. Поддержание фермента в восстановленном состоянии осуществляется благодаря функционированию микросомальной дыхательной цепи [133].

Предложены следующие моделирующие системы:

1) Протопорфирин Fe (гемин) и избыток тиосалициловой кислоты для окисления циклогексана кислородом воздуха в водно-ацетоновой среде (продукты реакции — циклогексанол и циклогексанон (2:1)) [81];

2) ТФП-МnCl и избыток боргидрида натрия для окисления циклогексана кислородом воздуха в бензол-этанольной смеси (продукты циклогексанол и циклогекс-2-ен-1-ол (4:1)) [86];

3) ТФП-МnCl—H<sub>2</sub> — коллоидная платина в бензоле с добавкой имидазола или его производных для окисления циклогексана в эпокись циклогексана и циклогекс-2-ен-1-он (15:1) и адамантана в адамантан-1-ол, адамантан-2-ол и адамантан-2-он (14,7:1,7:1) [98];

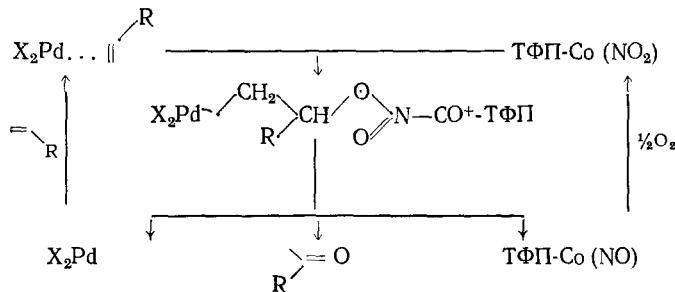
4) гемин — НАД (или НАДФ) для гидроксилирования анилина в щелочной среде ( $pH > 11$ ) с образованием *n*-аминофенола [92] (НАД — никотинамидадениндинуклеотид, НАДФ — никотинамидадениндинуклеотидфосфат).

Эти системы содержат избыток восстановливающего агента, имеют не характерный для аутоокисления состав образующихся продуктов и нечувствительны к действию радикальных ингибиторов.

Предполагают [81, 86], что один из атомов активированной металло-порфирином молекулы кислорода способен при взаимодействии с насыщенным углеводородом внедряться по С—Н-связи с образованием спирта, а при взаимодействии с олефином — присоединяться по двойной связи с образованием эпоксидного соединения. В работе [98] допускают, что гидроксилирующей и эпоксидирующей частицей является комплекс ТФП-МnO, аналогичный наблюдаемым в окисляющих системах М-П — иодозобензол [134—141]. При использовании в качестве восстановителя боргидрида натрия первичный продукт окисления — эпоксис циклогексена — восстанавливается избытком  $\text{NaBH}_4$  до циклогексанола.

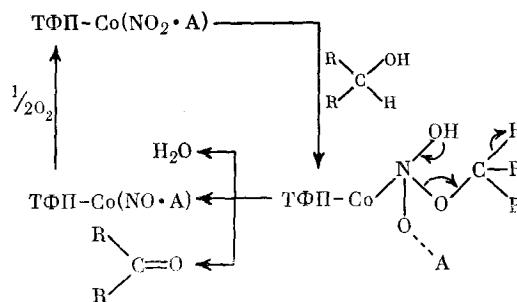
Система ТФП-МnCl—( $\text{NBu}_4$ ) $\text{BH}_4$  в растворе хлористого метилена катализирует селективное окисление олефинов (циклооктена, стирола, окт-1-ена, фенилпроп-1-ена) в соответствующие кетоны, которые частично восстанавливаются избытком ( $\text{NBu}_4$ ) $\text{BH}_4$  в спирты [96]. Продуктами окисления циклогексена являются циклогексанол и циклогекс-2-ен-1-ол в соотношении 2 : 1.

В новой катализитической системе, предложенной для селективного окисления олефинов: этилена и пропилена, в ацетальдегид и ацетон соответственно [87], в качестве агентов передачи кислорода использовали нитро- и нитрозокомплексы Со-ТФП: (Ру)Со-ТФП( $\text{NO}_2$ ) и Со-ТФП(НО). Формально нитрокомплекс можно рассматривать как содержащий мононационный лиганд  $\text{Co}^+ \dots \text{NO}_2^-$ , способный функционировать в качестве слабого нуклеофилла. Для активации окисляемого олефина по отношению к нуклеофильной атаке его координировали на двухвалентном палладии. При этом один из атомов кислорода  $\text{NO}_2$ -лиганды, по-видимому, передается олефину, а образующийся нитрозолиганд окисляется подаваемым в систему кислородом в соответствии со схемой

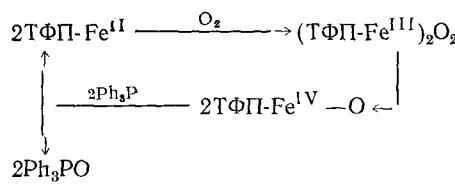


где  $\text{X}$  — противоион  $\text{Pd}^+$ .

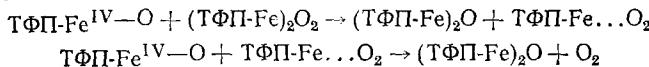
Комплексы (Ру)Со-ТФП( $\text{NO}_2$ ) и Со-ТФП(НО) в присутствии кислот Льюиса ( $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ;  $\text{LiPF}_6$ ) также катализируют селективное окисление первичных и вторичных спиртов: бензилового спирта и циклогептана, в альдегиды и кетоны соответственно [97]. Предполагается, что кислота Льюиса (А) координируется на кислороде нитрогруппы, повышая электрофильность последней. Окисление протекает путем образования эфироподобного промежуточного соединения, которое распадается по нерадикальному механизму на карбонильный продукт, воду и нитрозокомплекс Со-ТФП:



Еще один путь активации кислорода наблюдается в реакции окисления трифенилфосфина, катализируемой Fe-ТФП в растворе толуола при 25°C [91]. В присутствии молекулярного кислорода Fe-ТФП окисляется в пероксомостиковый димер  $(\text{TФП-Fe})_2\text{O}_2$ , в первой стадии спонтанного распада которого образуется оксокомплекс  $\text{TФП-Fe}^{\text{II}}-\text{O}$ . Этот комплекс и является переносчиком кислорода к молекуле  $\text{Ph}_3\text{P}$ .

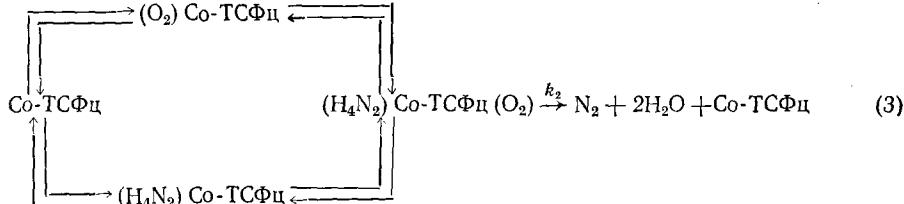
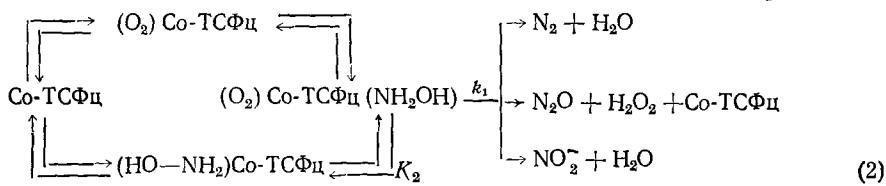


Однако оксокомплекс вступает также в реакции с  $(\text{TФП-Fe})_2\text{O}_2$  и  $\text{TФП-Fe...O}_2$



что приводит кdezактивации катализатора и прекращению реакции — в неактивной реакционной системе порфириное соединение присутствует только в виде оксомостикового димера. Заключение о механизме окисления  $\text{Ph}_3\text{P}$  сделано на основании анализа кинетики спонтанного распада  $(\text{TФП-Fe})_2\text{O}_2$  и восстановления его под действием  $\text{Ph}_3\text{P}$ .

Окисление гидроксиламина и гидразина, катализируемое тетрасульфофталоцианином кобальта (Со-ТСФц) в щелочной среде, по данным [67, 68] протекает внутри координационной сферы тройного комплекса Со-ТСФц с  $\text{O}_2$  и субстратом, образующегося на первой стадии реакции:

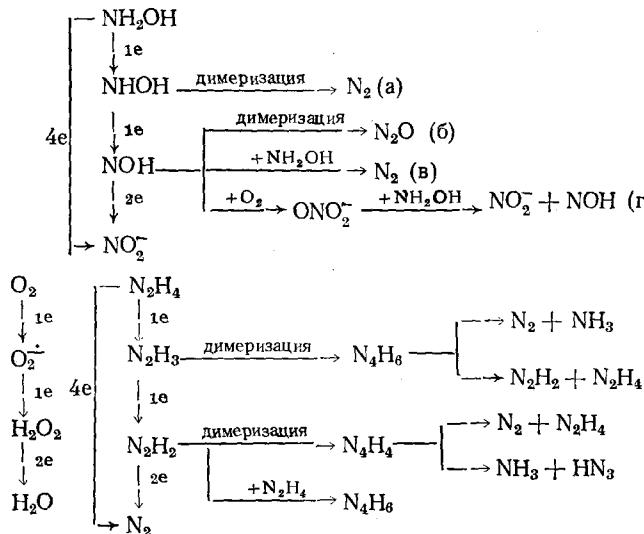


В пользу этого свидетельствует ряд фактов. В щелочной среде Со-ТСФц образует 1:1-комплекс с  $\text{N}_2\text{H}_4$ . Добавка гидразина к кислородному комплексу Со-ТСФц, имеющему две полосы поглощения при 626 и 670 нм, приводит к их исчезновению и появлению новых полос при 450 и 680 нм. Последующее пропускание кислорода восстанавливает исходный спектр.

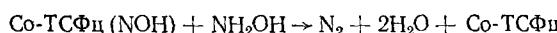
Изменение порядка реакций по  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{NH}_2\text{OH}$  и  $\text{O}_2$  от 1 до 0 с увеличением концентрации реагента также свидетельствует о том, что  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{NH}_2\text{OH}$  и  $\text{O}_2$  реагируют в координированном состоянии, причем теорети-

ческие уравнения скорости, рассчитанные для схем (2) и (3), согласуются с экспериментальными. Для гидроксиламина оценены значения  $k_1 = 25 \text{ с}^{-1}$  и  $K_2 = 2,0 \cdot 10^3$ .

Анализ продуктов окисления  $\text{NH}_2\text{OH}$  и  $\text{N}_2\text{H}_4$  указывает на протекание процесса внутри координационной сферы комплекса без выделения свободных радикалов в объем. Ниже приведены состояния последовательного окисления субстратов и восстановления кислорода безотносительно к тому, являются ли они свободными радикалами или входят в состав комплекса, а также их возможные последующие реакции:



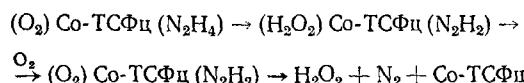
Если после передачи одного или двух электронов образующиеся радикалы переходят в объем, то в продуктах окисления  $\text{NH}_2\text{OH}$  должно быть больше продуктов димеризации радикалов, в частности  $\text{N}_2\text{O}$  и с увеличением начальной концентрации  $\text{NH}_2\text{OH}$  должно возрастать или оставаться неизменным за счет конкурирующей реакции (в) относительное содержание  $\text{NO}_2^-$ . В действительности же основным продуктом окисления  $\text{NH}_2\text{OH}$  является  $\text{NO}_2^-$  (60%), а  $\text{N}_2\text{O}$  образуется очень мало. Кроме того, увеличение начальной концентрации  $\text{NH}_2\text{OH}$  приводит к уменьшению относительного содержания  $\text{NO}_2^-$  в продуктах. Все это свидетельствует в пользу внутрикомплексной передачи электронов. Образование  $\text{N}_2$  [68] происходит при взаимодействии комплекса Со-ТСФц ( $\text{NOH}$ ) с  $\text{NH}_2\text{OH}$



Аналогичным образом наличие в продуктах окисления гидразина лишь следов аммиака — продукта рекомбинации радикалов — также указывает на внутрикоординационный механизм передачи электронов.

Перенос электронов от субстрата к кислороду происходит, вероятно, через посредство центрального иона кобальта при участии  $\pi$ -электронной системы фталоцианинового кольца, причем процесс может идти не в одну стадию.

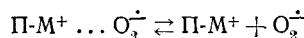
Несмотря на принципиальную общность механизмов окисления  $\text{NH}_2\text{OH}$  и  $\text{N}_2\text{H}_4$  на Со-ТСФц, детальные механизмы передачи электронов, по-видимому, различны. Так, при окислении гидразина количество образующейся перекиси водорода возрастает в ходе реакции. Это можно объяснить, допустив, что окисление происходит в две стадии, т. е. кислород вытесняет  $\text{H}_2\text{O}_2$  из промежуточного тройного комплекса.



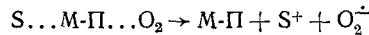
По нашим данным [99—101], при окислении, катализируемом металлопорфиринаами в водной среде, осуществляется генерация свободного

супероксидного анион-радикала. Можно представить два возможных механизма:

1) диссоциация кислородного комплекса металлопорфирина с образованием  $\dot{\text{O}_2}$

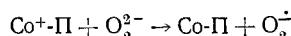


2) перенос электрона от окисляемого субстрата  $S$  к кислороду внутри координационной сферы тройного комплекса  $M\text{-П}$  с  $\text{O}_2$  и  $S$



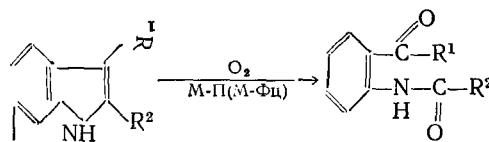
В первой реакции образуется окисленная форма катализатора, и для замыкания катализитического цикла необходима стадия регенерации катализатора за счет взаимодействия с субстратом или с одним из промежуточных продуктов реакции.

Типичный пример процесса с «супероксидным» механизмом — окисление адреналина в водной среде, катализируемое порфириновыми комплексами кобальта:  $\text{Co-}\alpha, \alpha', \alpha'', \alpha'''$  — тетра ( $n$  — сульфофенил) порфином и Со-мезопорфирином [99, 100]. Процесс окисления тормозится супероксиддисмутазой, его не катализируют безметалльные порфирины. Кинетические данные указывают на реализацию в этой системе первого механизма, причем регенерация катализатора осуществляется по реакции с перекисным ионом  $\text{O}_2^{2-}$ :

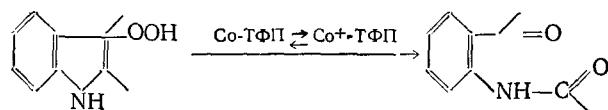
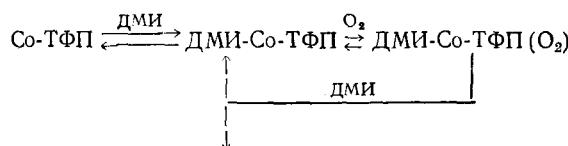


Что касается координации субстрата на металлопорфирине, то она не является необходимой во всех случаях. Об этом свидетельствует факт катализа кобальтпорфирином реакции окисления иона  $\text{Fe}^{2+}$  (субстрата, который не может выступать в роли аксиального лиганда) до  $\text{Fe}^{3+}$  [102].

Диметиловый эфир протопорфирина-М, ТФП-М ( $M=\text{Co, Cu, Ni}$ ) в растворе хлористого метилена [83, 95] и Мп-Фц в растворе ДМФА [142] катализируют диоксигенирование алкильных производных индола с образованием соответствующих кетоамидов:



На образование тройного комплекса катализатора с  $\text{O}_2$  и индолом указывают УФ- и ЭПР-спектроскопические исследования. В случае Мп-Фц предполагают [142], что производное индола одного такого комплекса взаимодействует с кислородом другого — наблюдается второй порядок реакции по концентрации Мп-Фц. В случае Со-ТФП считают [95], что при взаимодействии тройного комплекса с молекулой диметилиндола (ДМИ) образуется гидроперекись 2,3-диметилиндолила — ее присутствие в реакционной системе показано методом ЯМР-спектроскопии. В следующей стадии реакции происходит разрушение гидроперекиси, также катализируемое Со-ТФП.



Следует подчеркнуть, что исследование процессов нецепного окисления на металлопорфинах представляет большой интерес с точки зрения понимания механизмов работы в биологических системах окислительных ферментов, содержащих порфириевые структуры. Другим важным аспектом этих исследований является создание новых катализитических систем для селективного нецепного окисления органических соединений молекулярным кислородом в мягких условиях. Нам представляются наиболее перспективными такие направления исследований, как проведение реакции в присутствии подходящего восстановителя, способного регенерировать катализатор в ходе реакции; использование наряду с активацией молекулярного кислорода на металлопорфине дополнительной активации окисляемого субстрата к нуклеофильной атаке путем координации его на соответствующем комплексообразователе. Для одновременной активации кислорода и окисляемого субстрата могут оказаться эффективными биметаллические порфиновые системы, содержащие донорный и акцепторный активные центры.

### 3. Влияние различных факторов на катализитическую активность металлопорфинов

В системах, работающих по механизму активации кислорода, интересно сравнить влияние различных факторов — природы металла, порфинового кольца, *транс*-лиганда — на катализитическую активность металлопорфиновых соединений и на их сродство к кислороду ( $K_{O_2}$ ). При образовании металлопорфинами кислородных комплексов происходит перенос электронной плотности на молекулу кислорода, поэтому в качестве параметра, характеризующего влияние перечисленных выше факторов на свойства М-П, удобно избрать величину потенциала окисления последнего.

#### а) Природа металла

Как видно из табл. 4, чем ниже потенциал окисления металлопорфина М-П, тем выше константа его оксигенирования ( $K_{O_2}$ ). Исключение составляет Mn-ТФП, для которого значение  $K_{O_2}$  на несколько порядков меньше, чем можно было ожидать на основании величины потенциала. Это может быть связано либо с тем, что кислородный комплекс Mn-ТФП имеет пероксидную структуру в отличие от супероксидных комплексов других металлопорфиринов М-П, либо с тем, что комплекс Mn-ТФП( $O_2$ ) является тетраэдрическим, тогда как комплексы других металлопорфиринов М-П — октаэдрические (для Со-порфиринов показано, что электронодонорные *транс*-лиганды значительно ускоряют оксигенирование [109]).

Проследим за влиянием природы металла на катализитическую активность металлопорфинов в различных системах. В реакции окислительной дегидрогенизации циклогексадиена кислородом воздуха при 250° С прослеживается четкая корреляция между потенциалами окисления фталоцианинов металлов М-Фц и их активностью (рис. 1). В ряду металлов

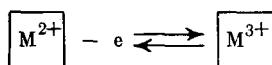
ТАБЛИЦА 4  
Значения потенциалов окисления ( $E_{1/2}$ ) металлопорфириновых комплексов [143] и констант их оксигенирования при  $-78^\circ$  [115]

Комплекс		$\lg K_{O_2}$	$E_{1/2}$ , В
Со-ТФП(Py)	(в толуоле)	-1,7	+0,13
Со-Т( <i>n</i> -OCH <sub>3</sub> -Ф)П(N-CH <sub>3</sub> -Im)	(в толуоле)	-0,8	+0,11
Fe-Т(пив-Ф)П(N-CH <sub>3</sub> -Im)	(твердый)	6,4	-0,11
Mn-ТФП	(в толуоле)	~2,1	-0,27
Cr-ТФП(Py)	(твердый)	*	-0,86

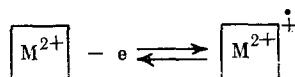
Примечания: значения  $K_{O_2}$  в  $\text{мм}^{-1}$ ;  $E_{1/2}$  — в ДМСО, относительно насыщенного каломельного электрода; Т (пив-Ф) П — мезотетра ( $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ ,  $\alpha'''$  — О-пипериламидофенил)порфин; N-CH<sub>3</sub>-Im — N-метилмидазол.

\* Cr-ТФП (Py) присоединяет  $O_2$  необратимо.

Fe, Co, Ni, Cu, Zn значения потенциалов окисления M-Фц, а также M-ТФП (табл. 5) имеют максимум в точке, соответствующей Ni. Это связано с изменением механизма окисления. Комплексы железа и кобальта окисляются через ион центрального металла:



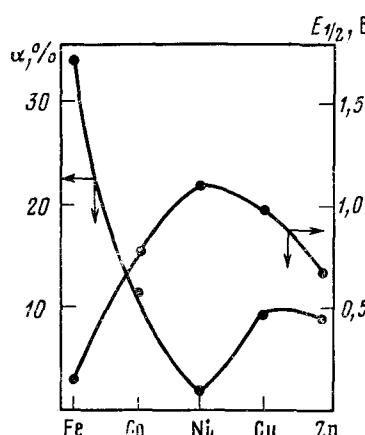
комплексы меди и цинка — через порфириновый или фталацианиновый лиганд:



(прямоугольник обозначает  $\pi$ -электронную порфириновую систему).

В случае никеля оба процесса происходят при одном и том же потенциале.

Рис. 1. Зависимости катализитической активности ( $\alpha$  — конверсия) в реакции окислительной дегидрогенизации циклогексадиена под действием воздуха и потенциалов  $E_{1/2}$  окисления M-Фц от природы центрального иона металла [19]



Катализитическая активность металлопорфинов изменяется антибатно их потенциалам окисления и минимальна для Ni-Фц; Cu-Фц проявляет более высокую катализическую активность, чем можно было бы ожидать на основании потенциала его окисления. Подобная аномалия наблюдается и в других системах. По-видимому, это связано со спецификой взаимодействия комплексов меди с молекулярным кислородом. О природе данного взаимодействия в терминах электронной структуры можно только делать предположения, однако показателен тот факт, что наиболее

#### ТАБЛИЦА 5

Значения первых потенциалов окисления металлопорфинов (ОЭП — октаэтилпорфирин) относительно насыщенного каломельного электрода (вольты)

M	Электронная конфигурация M	ТФП [143]	ТФП * [144, 145]	ОЭП [143]	Фц ** [144, 145]
Cr <sup>2+</sup>	$d^4$	-1,06 ***	—	-1,14 ****	—
Mn <sup>2+</sup>	$d^5$	-0,23 *****	—	-0,42 ****	-0,11
Fe <sup>2+</sup>	$d^6$	-0,19 ***	-0,32	-0,24 ***	+0,16
Co <sup>2+</sup>	$d^7$	+0,32	+0,52	—	+0,77
Ni <sup>2+</sup>	$d^8$	+1,04	+1,01	+0,73	+1,10
—	—	+0,95	+1,00	+0,81	—
Cu <sup>2+</sup>	$d^9$	+0,90	+0,99	+0,79	+1,00
Zn <sup>2+</sup>	$d^{10}$	+0,71	+0,78	+0,63	+0,68

\* В бензонитриле; \*\* в 1-хлорнафталине; \*\*\* в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; \*\*\*\* в ДМСО; \*\*\*\*\* в ацетонитриле; остальные — в бутиронитриле.

ТАБЛИЦА 6

Данные по окислению производных индола в растворе хлористого метилена [83, 95]

Катализатор	$E_{1/2}$ , В	-3-Метилиндол		2,3-Диметилиндол	
		$\tau$ , ч	$\alpha$ , %	$\tau$ , ч	$\alpha$ , %
Со-ТФП	+0,32	5	70	1	50
Ni-ТФП	+1,04	20	Следы	20	Следы
Cu-ТФП	+0,90	20	50	3	40

Примечания: приведены значения  $E_{1/2}$  [143] в бутиронитриле, относительно насыщенного каломельного электрода;  $\tau$ —время реакции,  $\alpha$ —конверсия субстрата.

ТАБЛИЦА 7

Кинетические данные для реакции аутоокисления ацетальдегида (0,5 М) в растворе этилацетата, катализируемой М-ТФП ( $5 \cdot 10^{-3}$  М, при 10° С [89]

Катализатор	$E_{1/2}$ , В	$-10^6 \frac{d[\text{O}_2]}{dt}$ , моль/л·с	$10^6 k_t$ , (моль/л) $^{-2}$ ·с $^{-1}$
Mn-ТФП	-0,23	3,5	11,2
Со-ТФП	+0,32	2,6	6,2
Ni-ТФП	+1,04	3,1	8,8
Cu-ТФП	+0,90	3,4	10,6

Примечания: приведены значения  $E_{1/2}$  [143] в бутиронитриле (для Mn-ТФП — в ацетонитриле), относительно насыщенного каломельного электрода; значения  $k_t$  оценены нами по данным [89].

ТАБЛИЦА 8

Значения энергий активации (ккал/моль) реакций газофазного окисления пропанола и пропантиола, катализируемых М-Фп [51, 59—61]

M	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
$E_{1/2}$ , В	-0,11	+0,16	+0,77	+1,10	+1,00	+0,68
Пропан-2-тиол	15—18	12—14	16—20	30	14—17	23—28
Пропан-2-ол	15	10	23	14	9	—

Примечания: приведены значения  $E_{1/2}$  [144, 145] в 1-хлорнафталине относительно насыщенного каломельного электрода.

важные металлоэнзимы, катализирующие восстановление кислорода в биологических системах, содержат железо и медь.

Активность М-ТФП в реакции жидкофазного окисления производных индола также коррелирует с потенциалами окисления катализатора и минимальна для Ni-ТФП (табл. 6). В реакции окисления адреналина в щелочной среде Со-Т (*n*-сульфо-Ф)П также активнее Ni-Т (*n*-сульфо-Ф)П [99].

Из корреляционной зависимости между катализитической активностью М-ТФП в реакции окисления ацетальдегида (табл. 7) и потенциалами их окисления выпадает Со-ТФП (менее активен).

В реакции газофазного окисления пропан-2-тиола и пропан-2-ола при 250—350° С фталоцианин Mn проявляет меньшую активность (табл. 8), чем предполагает значение потенциала его окисления. Это может быть связано с окислением иона  $Mn^{2+}$  при высоких температурах [146]. Комплекс меди обладает, как обычно, аномально высокой активностью. В окислении пропанола более активен, чем можно было бы ожидать Ni-Фп. Для объяснения полученных рядов активностей металлофталоцианинов авторы привлекли теории молекулярных орбиталей и поля лигандов [51, 61].

ТАБЛИЦА 9

Влияние основности свободного порфиринового основания на потенциал окисления Mn-II [146] и константу оксигенирования Со-порфиринов (-45° С) [147]

Порфириновый лиганд	$pK_a$	$E_{1/2}$ , В	Im	Ру	Pip	$N\text{-CH}_3\text{-Im}$
ОЭП	6	—	24,5	1,41	1,78	23,4
ДМЭ-мезо-П	5,8	-0,19	32,4	—	—	—
ДМЭ-дайтеро-П	5,5	-0,14	—	—	—	—
ДМЭ-прото-П	4,8	-0,11	14,4	14,4	4,47	20,0
T( <i>n</i> -OCH <sub>3</sub> -Ф)П	>3	—	—	0,76	1,4	6,5
ТФП	~3	+0,01	1,58	—	—	—

Примечания:  $K_a$  — константа диссоциации протонированного свободного основания порфирина  $\text{H}_2\text{—П} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{—П}$ ; значения  $E_{1/2}$  в ацетонитриле, относительно стандартного водородного электрода; в остальных столбцах приведены величины  $10^3 K_{O_2}$   $\text{мм}^{-1}$ , для различных аксиальных лигандов в растворе толуола; Pip — пиридин.

ТАБЛИЦА 10

Данные по окислению производных индола в растворе хлористого метилен [83, 95]

Окисляемый субстрат	Катализатор	$\tau$ , ч	$\alpha$ , %
(I)	{ Со-ДМЭ-прото-П	3	80
	{ Со-ТФП	5	70
(II)	{ Со-ДМЭ-прото-П	20	40
	{ Со-ТФП	30	50
(III)	{ Со-ДМЭ-прото-П	18	40
	{ Со-ТФП	24	60

### б) Природа порфинового кольца

Из табл. 9 следует, что чем выше основность (величина, обратная  $pK_a$ ) свободного порфиринового основания, тем ниже потенциал окисления соответствующего металлопорфирина и тем выше его сродство к кислороду. Исключение составляет октаэтилпорфирин (ОЭП).

Аналогичная зависимость наблюдается и между каталитической активностью металлопорфинов и основностью соответствующих порфиновых оснований. Так, кобальтовый комплекс более основного диметилового эфира протопорфирина (Со-ДМЭ-прото-П) является более активным катализатором окисления производных индола (3-метилиндола (I), 3-метоксипропионилиндола (II) и 3-метоксибутирилиндола (III)), чем соответствующий комплекс менее основного ТФП (табл. 10). Катализитическая активность тетразамещенных фталоцианинов меди в реакции окисления кумола при температуре ниже 100° С возрастает с увеличением  $\pi$ -донорных свойств заместителей:  $\text{NO}_2 < \text{C}_5\text{H}_5\text{N} < \text{H} < \text{Br} < \text{Cl}$  [36].

### в) Природа заместителей в фенильных группах тетрафенилпорфина

Электронодонорные и электроноакцепторные свойства *пара*-заместителей в фенильных группах Со-ТФП слабо влияют на его потенциал окисления [143] и константу оксигенирования [148] (табл. 11). Это, по-видимому, связано с тем, что фенильные кольца располагаются перпендикулярно плоскости порфиринового ядра и поэтому не вносят существенного вклада в его систему  $\pi$ -сопряжения.

Единственной реакцией, для которой изучено влияние природы заместителей в фенильных группах катализатора, является окисление ацетальдегида на Со-Т(*n*-Х-Ф)П [89]. В данной системе аномально высокую активность проявляет тетраметилзамещенный катализатор (табл. 11). В настоящее время отмеченный факт не находит себе объяс-

ТАБЛИЦА II

Влияние заместителей  $X$  в  $\text{Co-T}(n\text{-X-Ф})\Pi$  на  $E_{1/2}$  [143],  $K_{O_2}$ , при  $-38^\circ\text{C}$  [148] и катализитическую активность в реакции окисления ацетальдегида ( $0,5\text{M}$ ) в растворе этилацетата при  $10^\circ\text{C}$  [89]

$X$	$E_{1/2}$ , В	$\lg K_{O_2}$	$-10^6 \frac{d[O_2]}{dt}$ , моль/л·с
$\text{OCH}_3$	0,33	1,65	4,2
$\text{CH}_3$	0,35	1,61	81,0
H	0,39	1,48	2,8
Cl	0,40	1,45	1,2

Примечания: значения  $E_{1/2}$  в бутиронитриле, относительно насыщенного каломельного электрода;  $K_{O_2}$  для  $(\text{Py})\text{Co-T}(n\text{-X-Ф})\Pi$ ,  $\text{мм}^{-1}$  в растворе толуола; концентрация катализатора  $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ,  $P_{O_2} = 1 \text{ атм}$ .

нения, а отсутствие данных для других реакций делает преждевременными какие-либо выводы о влиянии природы заместителей  $X$  в  $\text{M-T}(n\text{-X-Ф})\Pi$  на катализитическую активность.

#### г) Природа транс-лигандов

Общей корреляции между основностью аксиального лиганда  $L$  комплекса  $(L)\text{Co-П}$  и константой оксигенирования последнего не наблюдается [105, 106, 109, 115, 147] (рис. 2). Однако для рядов структурноподобных аксиальных оснований (замещенные пиридины (рис. 2), замещенные форфины [149]) прослеживается линейная зависимость между

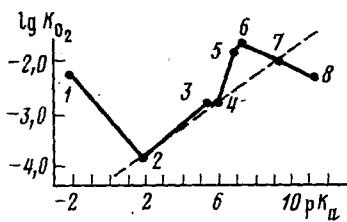


Рис. 2

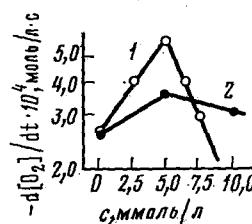


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость между  $\lg K_{O_2}$  (толуол,  $-45^\circ\text{C}$ ) для  $(L)\text{Co-ДМЭ-proto-П}$  и величиной  $pK_a$  аксиального лиганда  $L$  [115]; 1 — диметилформамид, 2 — 4-нитрилпиридин, 3 — пиридин, 4 — 4-бутилпиридин, 5 — имидазол, 6 — 1-метилимидазол, 7 — 4-аминопиридин, 8 — пиперидин

Рис. 3. Влияние добавок пиридинов (1) и диметилформамида (2) на скорость окисления ацетальдегида, катализируемого  $\text{Co-TФП}$  в растворе этилацетата при  $10^\circ\text{C}$  [89]

$K_{O_2}$  и  $pK_a$ . Отсутствие общей корреляции связано с тем, что параметр  $pK_a$  характеризует только  $\sigma$ -донорные свойства лиганда, но не учитывает его  $\pi$ -донорных свойств. Однако  $\pi$ -донорные транс-лиганды должны усиливать обратное донорное взаимодействие  $(L)\text{M-П}$  с  $O_2$  и таким образом повышать его сродство к кислороду. Действительно, как видно из рис. 2, такие сильные  $\pi$ -доноры, как имидазол и ДМФА, увеличивают константу оксигенирования.

В связи с изложенным, по-видимому, более целесообразно сопоставлять значения  $K_{O_2}$  с величинами потенциалов окисления металлопорфиринов  $\text{M-П}$ , имеющих аксиальный лиганд (табл. 12). Несмотря на имеющиеся отклонения, прослеживается общая тенденция — увеличение константы оксигенирования с уменьшением потенциала окисления  $(L)\text{Co-T}(n\text{-OCH}_3\text{-Ф})\Pi$ .

ТАВЛИЦА 12

Значения  $K_{O_2}$  и потенциалов окисления комплексов  $(L)Co-T(n-OCH_3-\Phi)\Pi$  [147]

L	$-\lg K_{O_2}$	$E_{1/2}$ , В
N-Метилимидазол	1,72	-0,48
4-Пиколин	2,20	-0,23
5-Cl-N-Метилимидазол	2,26	-0,24
Пиперидин	2,28	-0,31
3,4-Лутидин	2,35	-0,22
Пиридин	2,46	-0,20

Примечания: Значения  $K_{O_2}$  в  $\text{мм}^{-1}$  (при  $-65^\circ\text{C}$  в толуоле); величина  $E_{1/2}$  в ДМФА; L—аксиальный лиганд.

Влияние электронодонорных добавок на скорость катализитического аутоокисления изучено в ряде систем. Скорость окисления ацетальдегида, катализируемого Со-Т (*n*-CH<sub>3</sub>-Ф)П в зависимости от относительного содержания добавки — пиридина или ДМФА — проходит через максимум при соотношении [добавка]/[катализатор] = 1 (рис. 3). Методом ЭПР показано, что в зависимости от количества добавленного пиридина образуется комплекс Со-ТФП с пиридином состава 1 : 1 или 1 : 2. Следовательно, аксиальное основание, занимающее пятое координационное положение в молекуле катализатора, повышает его катализитическую активность. Однако при больших количествах добавки она занимает оба координационных места катализатора и препятствует координации кислорода, что приводит к снижению скорости реакции.

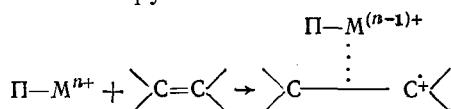
Аналогичный ускоряющий эффект добавок основного характера (ацетон, бензамид, мочевина, пиридин, акридин, анилин, пиперидин) установлен при окислении бензальдегида на  $\text{Co-T}$  ( $n\text{-CH}_3\text{-F}$ )П [89], причем показано, что чем выше основность добавки, тем меньшее ее количество требуется для повышения скорости реакции.

Имеется указание на ускоряющее влияние каталитических количеств пиридина в реакции окисления кумола в присутствии металлополифталоцианинов [74, 75].

Таким образом, анализ данных по влиянию различных факторов на катализитическую активность металлопорфинов выявляет следующую тенденцию: факторы, повышающие константу оксигенирования металлопорфинов, как правило, увеличивают и их катализитическую активность в реакциях окисления, протекающих по механизму активации кислорода.

### III. МЕХАНИЗМ АКТИВАЦИИ ОКИСЛЯЕМОГО СУБСТРАТА

В рассмотренных выше системах металлопорфины работают по донорному механизму, передавая электронную плотность на молекулу окислителя. Присутствие в металлопорфинах развитой системы  $\pi$ -сопряжения, способной стабилизировать различные валентные состояния центрального металла, обуславливает возможность реализации (при определенных условиях) альтернативного механизма катализа — акцепторного, характеризующегося частичной или полной передачей электрона от окисляемого субстрата катализатору



Подобный механизм предполагается в реакциях окисления циклогексена в растворах нитробензола и бензола [84, 93] и сквалена в растворе бензола [94] в присутствии Co(III)-ОЭП на основании следующих данных: во-первых, диамагнитный Co(III)-ОЭП не может активировать кислород, так как не образует с ним комплексов, и во-вторых, в системе

Со(III)-ОЭП — циклогексен методом «свиновой ловушки» с использованием нитрозодурола обнаружен ЭПР-сигнал ( $g=2,0060$ ,  $a_N=14,33$ ,  $a_H=8,5$ ), который авторы [84] отнесли к катион-радикалу циклогексена. Добавим, что в литературе имеются указания на образование металло-порфинами комплексов с ненасыщенными углеводородами [19, 38, 150], причем, как показано на примере системы 1,4-циклогексадиен — Со-Фц, константа равновесия комплексообразования ( $K_{ЦГ-дien}$ ) возрастает при введении электроноакцепторных заместителей в кольцо фталоцианина [19] (табл. 13).

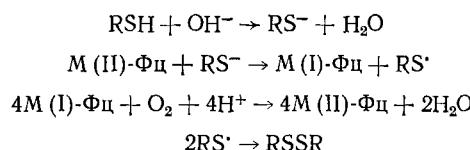
ТАБЛИЦА 13

Катализическая активность замещенных Со-Фц в системе 1,4-циклогексадиен — нитробензол при 240°С и значения констант равновесия (л/моль) комплексообразования катализатора с реагентами [151]

Катализатор	$\alpha, \%$	$K_{ТНВ}$	$K_{ЦГ-дien}$
Со-Фц	14	586	2,1
Со-Фц(F) <sub>4</sub>	5	36	8,5
Со-Фц(F) <sub>16</sub>	71	0,295	45

Обозначения:  $\alpha$  — выход бензола,  $K_{ТНВ}$  и  $K_{ЦГ-дien}$  — константы равновесия комплексообразования катализатора с тринитробензолом и циклогексадиеном соответственно.

Акцепторный механизм катализа показан также в случае реакций окисления тиолов в щелочной среде [52—58, 62—66]. Катализ этих реакций [54, 57, 58] заключается в координировании  $RS^-$ -аниона на М-Фц и попаременном восстановлении М(II)-Фц тиолом и окислении образовавшегося М(I)-Фц кислородом



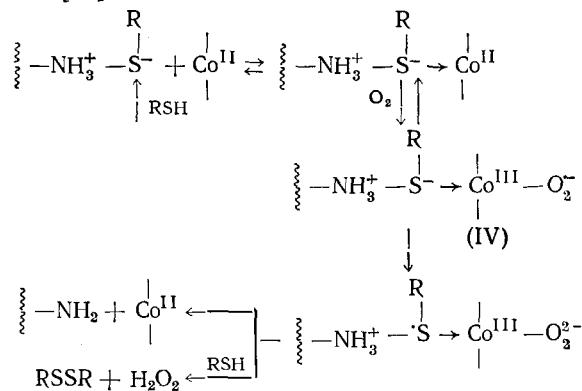
Методом спектроскопии в видимой области показано [54], что в фосфатном буфере ( $pH=8,5—10,0$ ) цистеин восстанавливает тетранатриевую соль 4,4,4,4-тетрасульфофталоцианина Со(II), Со(II)-Фц ( $SO_3Na$ )<sub>4</sub> до Со(I)-Фц ( $SO_3Na$ )<sub>4</sub>. Последующее введение кислорода в систему приводит к спектру, похожему на спектр Со(II)-Фц ( $SO_3Na$ )<sub>4</sub> с продуктом реакции цистеином. По-видимому, Со(II)-Фц ( $SO_3Na$ )<sub>4</sub> образует комплекс с цистеином.

Скорость окисления тиолов обычно зависит от концентрации М-Фц и  $O_2$  и не зависит от концентрации тиола [58]. Это указывает на то, что меркаптид-анион реагирует в координированном состоянии. Однако, согласно [53], скорость окисления цистеина пропорциональна концентрации цистеина и катализатора. Такие противоречивые данные могут быть обусловлены различием в соотношениях концентраций реагирующих веществ, использованных в разных работах.

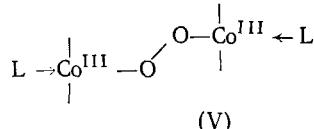
О координировании  $RS^-$ -аниона на М-Фц в ходе реакции свидетельствует также снижение скорости (вплоть до прекращения реакции), вызванное добавлением сильного комплексообразователя — (цианид-иона) при окислении цистеина [57] и этантиола [58].

В последнее время предложены эффективные катализаторы окисления тиолов, содержащие находящиеся в кооперативном взаимодействии центры окисления и группы основного характера [62—66]. Такие бифункциональные катализаторы состоят из Со(II)-Фц ( $SO_3Na$ )<sub>4</sub> и полимерного основания (например, поливиниламина или полиакриламида, модифицированного аминогруппами) и проявляют более высокую активность в окислении 2-меркаптоэтанола, чем низкомолекулярная система  $NaOH/Co(II)\text{-Фц} (SO_3Na)_4$ .

Предполагается, что RSH образует комплекс с полимерным основанием. Меркаптид-ион этого комплекса, являющийся сильным  $\pi$ -донором, дает комплекс с  $\text{Co(II)}$ -Фц ( $\text{SO}_3\text{Na}$ )<sub>4</sub>, который координирует молекулу кислорода, после чего происходит внутрикоординационная передача электрона от  $\text{RS}^-$  к  $\text{O}_2$  [63]:



Более высокая катализитическая активность полимерных катализитических систем по сравнению с низкомолекулярной связана с тем, что в первом случае, по-видимому, работает очень реакционноспособный моноядерный супероксокомплекс (IV), а во втором — за счет димеризации образуется менее реакционноспособный димерный пероксокомплекс (V):



Таким образом, металлопорфины могут катализировать окислительно-восстановительные реакции по двум альтернативным механизмам. Изменение электронодонорных и электроноакцепторных свойств металлопорфинов путем введения соответствующих заместителей в порфиновое кольцо может привести к инверсии механизма катализа в одной и той же системе. Подобное явление наблюдалось в реакции газофазной окислительной дегидрогенизации 1,4-циклогексадиена нитробензолом [151]. Металлофталоцианины  $M\text{-ФЦ}$  катализируют эту реакцию путем активации окислителя, о чем свидетельствует совокупность фактов — в частности возрастание каталитической активности с уменьшением потенциалов окисления  $M\text{-ФЦ}$  ( $M = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn}$ ) и с увеличением константы их комплексообразования с тринитробензолом. Усиление электроноакцепторных свойств  $\text{Co}\text{-ФЦ}$  путем введения 16 атомов фтора в его молекулу приводит к изменению механизма катализа (табл. 13). При этом каталитическая активность в зависимости от числа атомов фтора (от 0 до 16) в кольце фталоцианина проходит через минимум; окислительная дегидрогенизация циклогексадиена на  $\text{Co}\text{-ФЦ}$  ( $F_{16}$ ) происходит и в отсутствие нитробензола; с увеличением количества атомов фтора в молекуле катализатора константа его комплексообразования с тринитробензолом уменьшается, а с циклогексадиеном увеличивается.

#### IV. КАТАЛИЗ РАСПАДА ГИДРОПЕРЕКИСЕЙ

Присутствие в металлопорфинах иона металла переменной валентности обуславливает возможность еще одного механизма катализа. Они могут инициировать цепь атоокисления, катализируя по механизму Габера — Вейса [152] распад гидроперекисей, находящихся в окисляющем субстрате в виде примесей.

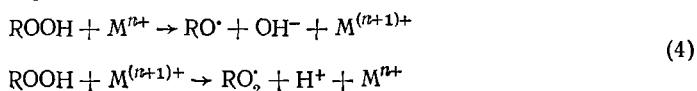


ТАБЛИЦА 14

Состав (%) продуктов окисления кумола, катализируемого М-Фц при 80° С в течение 10 ч [154]

M	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Mg
Конверсия кумола	63,1	70,3	77,1	42,2	12,9	14,2	10,3
Гидроперекись	17,9	12,4	5,8	31,7	12,9	14,2	10,3
Карбинол	31,8	40,8	50,0	9,0	0	0	0
Ацетофенон	13,4	17,1	21,3	1,5	0	0	0
Селективность по гидроперекиси *	28,4	17,6	7,5	7,5	>98	>98	>98

\* Содержание (%) гидроперекиси кумола в продуктах окисления.

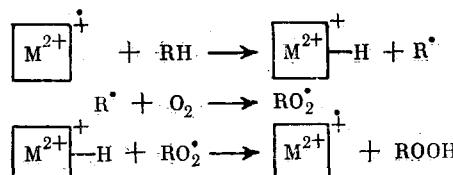
Этот механизм реализуется обычно при повышенных температурах. По данным работ [32—36], он является преобладающим в реакции жидкофазного окисления кумола и ряда других углеводородов на М-Фц при температурах выше 105° С; ниже 100° С М-Фц активируют кислород. На изменение механизма катализа в области 100—105° С указывает наблюдаемый излом температурной зависимости константы скорости в координатах  $\lg k - 1/T$ , а также отсутствие постоянства отношения образовавшейся гидроперекиси к прореагировавшему кислороду, наблюдаемое выше 105° С. По данным других исследователей, М-Фц катализируют распад гидроперекиси кумола и при 60—100° С [41, 42, 153].

В системах, работающих по механизму активации кислорода, возможен параллельный катализ распада образующихся в ходе реакции гидроперекисей.

Состав продуктов окисления кумола на М-Фц при 80° С и катализическая активность М-Фц зависят от природы металла (табл. 14). В случае Mn-, Fe- и Co-Фц основными продуктами реакции являются продукты распада гидроперекиси кумола — карбинол и ацетофенон; в случае Cu-, Zn- и Mg-Фц гидроперекись кумола — практически единственный продукт; на Ni-Фц основной продукт — гидроперекись кумола, но образуется также некоторое количество карбинала и ацетофенона.

Катализаторы Mn-, Fe- и Co-Фц являются очень активными, так как наряду с активацией кислорода они катализируют распад гидроперекисей; Cu-, Zn- и Mg-Фц способны активировать кислород, но не катализируют распада гидроперекиси; Ni-Фц занимает промежуточное положение — он в некоторой степени вступает в реакции (4). Эти данные могут быть интерпретированы с точки зрения влияния природы центрального металла на механизм окисления М-Фц (см. гл. II). Ион металла переменной валентности, необходимый для катализа распада гидроперекиси, присутствует только в Mn-, Fe- и Co-Фц, окислительно-восстановительный цикл которых осуществляется через ион центрального металла, и в Ni-Фц окисление — восстановление которого частично протекает по тому же механизму; Cu- и Zn-Фц не способны катализировать распад гидроперекиси в связи с тем, что их окислительно-восстановительный цикл реализуется только через фталоцианиновый лиганд.

Согласно [155], те из М-Фц, при окислении которых происходит изменение валентности иона металла, катализируют окисление кумола при повышенных температурах путем разложения гидроперекиси, а те М-Фц, окисление которых происходит через лиганд, действуют как носители цепи.



Для Ni-Фц возможны оба механизма.

## V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наличие в молекулах металлопорфинов развитой системы  $\pi$ -сопряжения и центрального иона металла переменной валентности обуславливает возможность катализа ими окислительно-восстановительных реакций по двум альтернативным механизмам: донорному, при котором в ходе реакции происходит передача электрона от катализатора к окислителю, и акцепторному, характеризующемуся переносом электрона от окисляемого субстрата на молекулу катализатора. Соотношение окислительно-восстановительных потенциалов металлопорфина и реагентов катализируемой реакции определяет в каждой конкретной системе механизм катализа.

Присутствие в молекулах металлопорфинов иона металла переменной валентности делает возможным также инициирование цепи свободно-радикального аутоокисления путем катализа распада гидроперекисей по механизму Габера — Вейса.

Хотя порфириновые структуры входят в состав окислительных ферментов и являются активными переносчиками кислорода в биологических системах, синтетические металлопорфины в лабораторных условиях катализируют, как правило, цепное свободно-радикальное аутоокисление. Однако в некоторых системах предполагается функционирование металлопорфинов в качестве переносчиков кислорода к молекулам окисляемого субстрата. Поиск и изучение таких систем представляет интерес как с точки зрения выяснения механизмов ферментативного катализа, так и с точки зрения создания новых катализаторов для селективного в отношении продуктов реакции окисления.

На наш взгляд, заслуживают внимания такие направления исследований, как проведение реакции в присутствии подходящего восстановителя, поддерживающего катализатор в восстановленном состоянии; активация окисляемого субстрата к нуклеофильной атаке путем координации его на соответствующем комплексообразователе. Может оказаться перспективным использование биметаллических порфириновых систем типа полученных в работах [156—161], один из металлических центров которых (донорный) активировал бы кислород, а другой (акцепторный) — окисляемый субстрат.

## ЛИТЕРАТУРА

1. The Porphyrins. Ed. Lemberg L., Morton R. K. London: Pergamon Press, 1961.
2. Moser F. H., Thomas A. L. Phthalocyanine Compounds. New York: Reinhold, 1963.
3. Porphyrins and Metalloporphyrins. Ed. Smith K. M. Amsterdam: Elsevier, 1975.
4. The Chemical and Physical Behaviour of Porphyrin Compounds and Related Structures. Ed. Adler A. D. Ann. New York: Acad. Sci., 1973, v. 263.
5. Березин Б. Д., Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М.: Наука, 1978.
6. Porphyrin Chemistry Advances. Ed. Longo F. R. Ann. Arbor: Ann Arbor Sci. Publ., 1979.
7. The Porphyrins, v. 1. Structure and Synthesis. Part A. Ed. Dolphin D. New York: Acad. Press, 1978.
8. The Porphyrins, v. 2. Structure and Synthesis. Part B. Ed. Dolphin D. New York: Acad. Press, 1978.
9. The Porphyrins, v. 3. Physical Chemistry. Part A. Ed. Dolphin D. New York: Acad. Press, 1978.
10. The Porphyrins, v. 4. Physical Chemistry, Part B. Ed. Dolphin D. N. Y.: Acad. Press, 1979.
11. The Porphyrins, v. 5. Physical Chemistry. Part C. Ed. Dolphin D. New York: Acad. Press, 1978.
12. The Porphyrins, v. 6. Biochemistry. Part A. Ed. Dolphin D. New York: Acad. Press, 1978.
13. The Porphyrins, v. 7. Biochemistry. Part B. Ed. Dolphin D. New York: Acad. Press, 1979.
14. Krause H.-W. Fortsch. chem. Forsch., 1966, B. 6, S. 327.
15. Рогинский С. З., Сахаров М. М. Ж. физ. химии, 1968, т. 42, с. 1331.
16. Tamari K. Catalysis Rev., 1970, v. 4, p. 161.
17. Hambricht P. Coord. Chem. Rev., 1971, v. 6, p. 247.
18. Ostfeld D., Tsutsui M. Acc. Chem. Res., 1974, v. 7, p. 52.
19. Manassen J. Catalysis Rev., 1974, v. 9, p. 223.
20. Сидоров А. Н., Маслов В. Г. Успехи химии, 1975, т. 44, с. 577.
21. Kasuga K., Tsutsui M. Coord. Chem. Rev., 1980, v. 32, p. 67.

22. Тарасевич М. Р., Радюшкина К. А. Успехи химии, 1980, т. 49, с. 1498.
23. Березин Б. Д., Койфман О. И. Там же, 1980, т. 49, с. 2389.
24. Cook A. H. J. Chem. Soc., 1938, p. 1761.
25. Cook A. H. Ibid., 1938, p. 1768.
26. Cook A. H. Ibid., 1938, p. 1774.
27. Paquot C. Compt. rend., 1939, т. 209, p. 171.
28. Paquot C. Bull. soc. chim. France, 1941, т. 8, p. 695.
29. Paquot C. Compt. rend., 1942, т. 214, p. 173.
30. Paquot C. Bull. soc. chim. France, 1945, т. 12, p. 450.
31. Paquot M. C., Goursac F. Ibid., 1950, т. 17, p. 172.
32. Kropf H. Ann. Chem., 1960, B. 637, S. 73.
33. Kropf H. Ibid., 1960, B. 637, S. 93.
34. Kropf H. Ibid., 1960, B. 637, S. 111.
35. Kropf H. Tetrahedron Letters, 1962, p. 577.
36. Kropf H. Hoffman Hd. Ibid., 1967, p. 659.
37. Березин Б. Д., Шляпова Л. Н. Изв. вузов, химия и хим. технол., 1971, т. 14, с. 1665.
38. Ochiai E. Tetrahedron, 1964, v. 20, p. 1819.
39. Kamiya J. Tetrahedron Letters, 1968, p. 4965.
40. Левина С. Д., Андрианова Т. Н., Сахаров М. М., Головина О. А., Лобанова К. П., Ротенберг З. А. Ж. физ. химии, 1966, т. 40, с. 1229.
41. Миньков А. И., Кейер Н. П. Кинетика и катализ, 1967, т. 8, с. 160.
42. Миньков А. И., Кейер Н. П., Ануфриенко В. Ф. Кинетика и катализ, 1967, т. 8, с. 387.
43. Manassen J. J. Catalysis, 1974, v. 33, p. 133.
44. Osa T., Ohkatsu Y., Tezuka M. Chem. Letters. 1973, p. 99.
45. Tezuka M., Ohkatsu Y., Osa T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1975, v. 48, p. 1471.
46. Tamamushi B., Tohmatsum S. Ibid., 1940, v. 15, p. 223.
47. Uri N. Nature, 1956, v. 177, p. 1177.
48. Красновский А. А., Брин Г. П. Докл. АН СССР, 1946, т. 53, с. 447.
49. Steinbach F., Schmidt H. J. Catalysis, 1973, v. 29, p. 515.
50. Steinbach F., Schmidt H. H. Ibid., 1975, v. 39, p. 190.
51. Steinbach F., Schmidt H. H., Zobel M. In: Catalysis: Heterogeneous and Homogeneous, Ed. Delmon B., Jannes G. Amsterdam: Elsevier, 1975, p. 417.
52. Кундо Н. Н., Кейер Н. П. Кинетика и катализ, 1967, т. 8, с. 796.
53. Кундо Н. Н., Кейер Н. П., Глазнева Г. В., Мамаева Е. К. Там же, 1967, т. 8, с. 1325.
54. Кундо Н. Н., Кейер Н. П. Ж. физ. химии, 1968, т. 42, с. 1352.
55. Кундо Н. Н., Кейер Н. П. Кинетика и катализ, 1969, т. 10, с. 147.
56. Кундо Н. Н., Кейер Н. П. Там же, 1970, т. 11, с. 91.
57. Симонов А. Д., Кейер Н. П., Кундо Н. Н., Мамаева Е. К., Глазнева Г. В. Там же, 1973, т. 14, с. 988.
58. Cullis C. E., Trimm D. L. Disc. Faraday Soc., 1968, v. 46, p. 144.
59. Steinbach F., Hiltner K. Z. phys. Chem., N. F., 1973, B. 83, S. 126.
60. Steinbach F., Schmidt H. H. J. Catalysis, 1978, v. 52, p. 302.
61. Joswig H.-J., Schmidt H. H., Steinbach F., Stritzel R. In: Proc. VI. Int. Congress on Catalysis, London, 1976. Ed. Bond G. C., Wells P. B., Tompkins F. C. London: The Chemical Society, 1977, v. 1, p. 583.
62. Maas I. T. M. M., Kuijer M., Zwart J. Chem. Communs, 1976, p. 86.
63. Zwart J., Van der Weide H. C., Bröker N., Rummens C., Schuit G. C. A. J. Mol. Catalysis, 1977/1978, v. 3, p. 151.
64. Schutten J. H., Zwart J. Ibid., 1979, v. 5, p. 109.
65. Zwart J., Van Wolput J. H. M. C. Ibid., 1979, v. 5, p. 235.
66. Schutten J. H., Piet P., German A. L. Makromol. Chem., 1979, B. 180, S. 2341.
67. Wagnerova D. M., Schwertnerova E., Vepřek-Siška J. Coll. Czech. Chem. Communs, 1973, v. 38, p. 756.
68. Wagnerova D. M., Schwertnerova E., Vepřek-Siška J. Ibid., 1974, v. 39, p. 3036.
69. Mawel C. S., Rassweiler J. H. J. Am. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 1197.
70. Берлин А. А., Черкашина Л. Г., Балабанов Е. И. Высокомолек. соед., 1962, т. 4, с. 376.
71. Рогинский С. З., Берлин А. А., Кузьева Л. Н., Асеева Р. М., Черкашина Л. Г., Шерле А. И., Матвеева Н. Г. Докл. АН СССР, 1963, т. 148, с. 118.
72. Inoue H., Kida Y., Imoto E. Bull. Chem. Soc. Japan, 1967, v. 40, p. 184.
73. Inoue H., Kida Y., Imoto E. Ibid., 1968, v. 41, p. 684.
74. Hara T., Ohkatsu Y., Osa T. Chem. Letters, 1973, p. 103.
75. Hara T., Ohkatsu Y., Osa T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1975, v. 48, p. 85.
76. Inoue H., Kida Y., Imoto E. Ibid., 1968, v. 41, p. 692.
77. Hara T., Ohkatsu Y., Osa T. Chem. Letters, 1973, p. 953.
78. Ohkatsu Y., Hara Y., Osa T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1977, v. 50, p. 696.
79. Ohkatsu Y., Sekiguchi O., Osa T. Ibid., 1977, v. 50, p. 701.
80. Inoue H., Kida Y., Imoto E. Ibid., 1965, v. 38, p. 2214.
81. Белова В. С., Никонов Л. А., Райхман Л. М., Борукаева М. Р. Докл. АН СССР, 1972, т. 204, с. 897.
82. Paulson D. R., Ullman R., Sloane R. B., Closs G. L. Chem. Communs., 1974, p. 186.
83. Dufour-Ricroch M. N., Gaudemer A. Tetrahedron Letters, 1976, p. 4079.
84. Baccouche M., Ernst J., Fuhrhop J.-H., Schlözer R., Arzoumanian H. Chem. Communs., 1977, p. 821.
85. Ohkatsu Y., Tsuruta T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1978, v. 51, p. 188.

86. Tabushi J., Koga N. J. Am. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 6456.
87. Toyrog B. S., Mares F., Diamond S. E. Ibid., 1980, v. 102, p. 6616.
88. Tezuka M., Sekiguchi O., Ohkatsu Y., Osa T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1976, v. 49, p. 2765.
89. Ohkatsu Y., Osa T. Ibid., 1977, v. 50, p. 2945.
90. Okura J., Kim-Thuan N., Keii T. J. Mol. Catalysis, 1979, v. 5, p. 125.
91. Chin D.-H., LaMar G. N., Balch A. L. J. Am. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 5945.
92. Adams P. A., Berman M. C., Baldwin D. A. Chem. Commun., 1979, p. 856.
93. Fuhrhop J.-H., Baccouche M., Grabow H., Arzoumanian H. J. Mol. Catalysis, 1980, v. 7, p. 245.
94. Fuhrhop J.-H., Baccouche M., Penzlin G. Ibid., 1980, v. 7, p. 257.
95. Dufour M. N., Crimbliss A. Z., Johnston G., Gaudemer A. Ibid., 1980, v. 7, p. 277.
96. Perreé-Fauvet M., Gaudemer A. Chem. Commun., 1981, p. 874.
97. Toyrog B. S., Diamond S. E., Mares F., Szalkiewicz A. J. Am. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 3522.
98. Tabushi J., Yazaki A. Ibid., 1981, v. 103, p. 7371.
99. Аскаров К. А., Бельговский И. М., Быстрицкая Е. В., Виноградова Е. К., Симонова Л. Я., Смирнов Б. Р., Цой Г. Г., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1981, т. 258, с. 1383.
100. Аскаров К. А., Быстрицкая Е. В., Ташматова Р. В., Онищенко В., Смирнов Б. Р., Цой Г. О., Ениколопян Н. С. Там же, 1982, т. 262, с. 635.
101. Аскаров К. А., Быстрицкая Е. В., Ташматова Р. В., Кармилова Л. В., Цой Г. Г., Симонова Л. Я., Онищенко В. А. Тезисы докл. III Всесоюзн. конф. по химии и биохимии порфиринов, Самарканд, 1982, с. 11.
102. Быстрицкая Е. В., Аскаров К. А., Ташматова Р. В., Кармилова Л. В., Смирнов Б. Р. Там же, с. 22.
103. Stynes H. C., Ibers J. A. J. Am. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 1559.
104. Stynes H. C., Ibers J. A. Ibid., 1972, v. 94, p. 5125.
105. Stynes D. V., Stynes H. C., Ibers J. A., James B. R. Ibid., 1973, v. 95, p. 1142.
106. Stynes D. V., Stynes H. C., James B. R., Iber J. A. Ibid., 1973, v. 95, p. 1796.
107. Yamamoto K., Kwan T. J. Catalysis, 1970, v. 18, p. 354.
108. Yamamoto K., Kwan T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1972, v. 45, p. 664.
109. Walker F. A. J. Am. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 1154.
110. Wayland B. B., Minkiewicz J. V., Abol-Elmageed M. E. Ibid., 1974, v. 96, p. 2795.
111. Basolo F., Hoffman B. M., Ibers J. A. Acc. Chem. Res., 1975, v. 8, p. 384.
112. Kozuka M., Nakamoto K. J. Am. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 2162.
113. Chang C. K., Dolphin D. Ibid., 1976, v. 98, p. 1607.
114. Budge J. R., Ellis P. E., Jones R. D., Linard J. E., Szymanski T., Basolo F. Ibid., 1979, v. 101, p. 4762.
115. Jones R. D., Summerville D. A., Basolo F. Chem. Rev., 1979, v. 79, p. 139.
116. Linard J. E., Ellis P. E., Budge J. R., Jones R. D., Basolo F. J. Am. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 1896.
117. Wang M.-Y. R., Hoffman B. M., Shire S. J., Gurd F. R. N. Ibid., 1979, v. 101, p. 7394.
118. Emert J., Pietro W., Ambrose R. Ibid., 1980, v. 102, p. 4912.
119. Hoffman B. M., Welschler C. J., Basolo F. Ibid., 1976, v. 98, p. 5473.
120. Hanson L. K., Hoffman B. M. Ibid., 1980, v. 102, p. 4602.
121. Uchida K., Naito S., Soma M., Omishi T., Tamari K. Chem. Commun., 1978, p. 217.
122. Lever A. B. P., Wilshire J. P., Quan S. K. J. Am. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 3668.
123. Moxon N. T., Fielding P. E., Gregson A. K. Chem. Commun., 1981, p. 98.
124. Coleman W. M., Taylor L. T. Coord. Chem. Rev., 1980, v. 32, p. 1.
125. James B. R., Addison A. W., Cairns M., Dolphin D., Farrel N. P., Paulson D. R., Walker S. In: Fundamental Research in Homogeneous Catalysis. Ed. Tsutsui M. New York — London: Plenum Press, 1979, v. 3, p. 751.
126. Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С. Координация и катализ. М.: Мир, 1980.
127. Wayland B. B., Newman A. R. In: Porphyrin Chemistry Advances. Ed. Longo F. R. Ann Arbor: Ann Arbor Sci. Publ., 1979, p. 245.
128. Dedieu A., Romher M.-M., Bernard M., Veillard A. J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 3717.
129. Guillard R., Fontess M., Fournazi P., Lecomte C., Protas J. Chem. Commun., 1976, p. 161.
130. Reed C. A., Cheung S. K. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1977, v. 74, p. 1780.
131. Chairman C. R., Recorder V. H. In: Catalysis. Progress in Research. Ed. Basolo F., Burwell R. L. London — New York: Plenum Press, 1973, p. 155.
132. Haber J., Witko M. Acc. Chem. Res., 1981, v. 14, p. 1.
133. Ulrich V. Angew. Chem., Int. Ed. (Engl.), 1972, v. 11, S. 701.
134. Chang C. K., Kuo M.-S. J. Am. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 3413.
135. Groves J. T., Nemo T. E., Myers R. S. Ibid., 1979, v. 101, p. 1032.
136. Groves J. T., Kruper W. J. Ibid., 1979, v. 101, 7613.
137. Groves J. T., Kruper W. J., Haushalter R. C. Ibid., 1980, v. 102, p. 6375.
138. Groves J. T., Kruper W. J., Nemo T. E., Myers R. S. J. Mol. Catalysis, 1980, v. 7, p. 169.
139. Groves J. T., Haushalter R. C., Nakamura M., Nemo T. E., Evans B. J. J. Am. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 2884.
140. Groves J. T., Haushalter R. C. Chem. Commun., 1981, p. 1165.
141. Shannon P., Bruice T. C. J. Am. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 4580.
142. Uchida K., Soma M., Naito S., Omishi T., Tamari K. Chem. Letters, 1978, p. 471.

143. Felton R. H. In: The Porphyrins, v. 5. Physical Chemistry. Part C. Ed. Dolphin D. New York: Acad. Press, 1978, p. 53.
144. Manassen J., Bar-Jean A. J. Catalysis, 1970, v. 17, p. 86.
145. Wolberg A., Manassen J. J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 2982.
146. Baucher L. J. Coord Chem. Rev., 1972, v. 7, p. 289.
147. James B. R. In: The Porphyrins, v. 5. Physical Chemistry. Part C, Ed. Dolphin D. New York: Acad. Press, 1978, p. 205.
148. Wolker F. A., Berois D., Kadish K. M. J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 3484.
149. Takayanagi T., Yamamoto H., Kwan T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1975, v. 48, p. 2618.
150. Murakami Y., Ayoama Y., Hayashida M. Chem. Commun., 1980, p. 501.
151. Bar-Jean A., Manassen J. In: Proc. V. Int. Congress of Catalysis. Florida, 1972, Ed. Hightower J. W. Amsterdam — London: North Holland Publ. Co., 1973, v. 2, p. 1149.
152. Haber F., Weiss J. Proc. Roy. Soc., A, 1934, v. 147, p. 332.
153. Tilborg W. J. M., Vrengdehil A. D. Tetrahedron, 1975, v. 31, p. 2825.
154. Lever A. B. P. Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1965, v. 7, p. 27.
155. Manassen J. Topics Curr. Chem., 1972, v. 25, p. 1.
156. Buckingham D. A., Gunter M. J., Mander L. N. J. Am. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 2899.
157. Gunter M. J., Mander L. N., McLaughlin G. M., Murray K. S., Berry K. J., Clark P. E. Ibid., 1980, v. 102, p. 1470.
158. Gunter M. J., Mander L. N., Murray K. S., Clark P. E. Ibid., 1981, v. 103, p. 6784.
159. Gunter M. J., Mander L. N., Murray K. S. Chem. Commun., 1981, p. 799.
160. Collman J. P., Denisevich P., Konai Y., Marroco M., Koval C., Anson F. C. J. Am. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 6027.
161. Ward B., Wang C.-R., Chang C. K. Ibid., 1981, v. 103, p. 5236.

Институт химической физики  
АН СССР, Москва;  
Самаркандский медицинский институт  
им. И. П. Павлова