

УДК 66.095.264+546.73

МЕТАЛЛОПОРФИРИНЫ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ В РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ

*Кармилов Л. В., Пономарев Г. В., Смирнов Б. Р.,
Бельговский И. М.*

Обобщены результаты исследований катализа реакций передачи цепи в радикальной полимеризации и процессов стереоселективного окисления олефинов в присутствии металлопорфиринов. Обсуждены проблемы синтеза металлопорфиринов для каталитических исследований.

Библиография — 43 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	223
II. Синтез порфиринов для каталитических исследований	223
III. Каталитическое регулирование радикальной полимеризации	227
IV. Кинетические особенности гетерогенного катализа передачи цепи на мономер	231
V. Катализ реакций окисления и гидроксирования	233

I. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы интенсивно развивались исследования каталитических свойств порфиринов и родственных макроциклов. Интерес к этим соединениям обусловлен, в первую очередь, тем, что их металлокомплексы участвуют в важнейших процессах живой природы — фотосинтезе, транспорте, фиксации и активации кислорода.

В данном обзоре суммированы основные результаты работ, выполненных под общим руководством Н. С. Ениколопова, по синтезу порфиринов, каталитическим методам регулирования радикальной полимеризации с помощью металлокомплексов, получению и свойствам иммобилизованных катализаторов, катализу стереоселективного окисления.

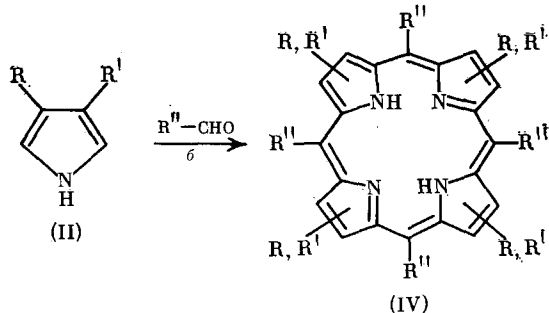
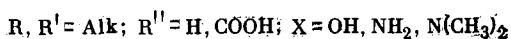
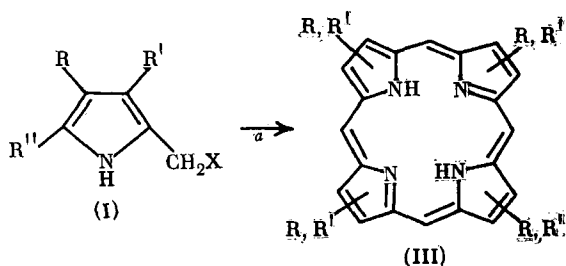
II. СИНТЕЗ ПОРФИРИНОВ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Успехи физико-химических и биологических исследований металлопорфиринов, а также возможности практического использования их в качестве катализаторов различных процессов, красителей, лекарственных препаратов и т. п. в значительной мере определяются уровнем синтетических разработок в этой области. К началу 80-х годов были разработаны весьма совершенные методы синтеза несимметричных порфиринов, основанные на постепенном наращивании пиррольных фрагментов с последующей циклизацией, что позволило получать соединения практически любой заданной структуры. Достижения в этой области химии порфиринов суммированы в обзоре Евстигнеевой [1] и фундаментальном издании под редакцией Дольфина [2]. Однако для целей фотохимии, электрохимии, аналитической химии, кинетики, катализа, изучения реакционной способности тетрапиррольных макроциклов требуются не сложные многофункциональные соединения, а наоборот, максимально упрощенные. Эти соединения должны содержать опреде-

ленный набор алкильных или ароматических заместителей и обладать хорошей растворимостью в воде или органических растворителях. Основное требование к синтезу предназначенных для практических целей соединений — доступность исходных продуктов и технологичность процесса получения и очистки целевых порфиринов.

Развитие исследований в области синтеза порфиринов как потенциальных катализаторов шло путем создания функционально замещенных производных на основе простых и доступных октаалкилпорфиринов и *мезо*-тетраарилпорфиринов, а также в направлении усовершенствования технологических схем выделения и модификации порфиринов из доступных природных источников — гемина и хлорофилла.

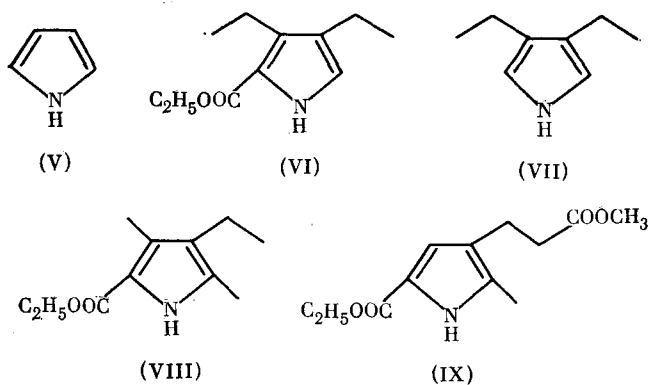
Синтез симметрично замещенных порфиринов осуществляется обычно в одну стадию путем циклотетрамеризации 2,5-замещенных пирролов (путь *a*) или конденсации 2,5-незамещенных пирролов в присутствии альдегидов (путь *б*) [2]:



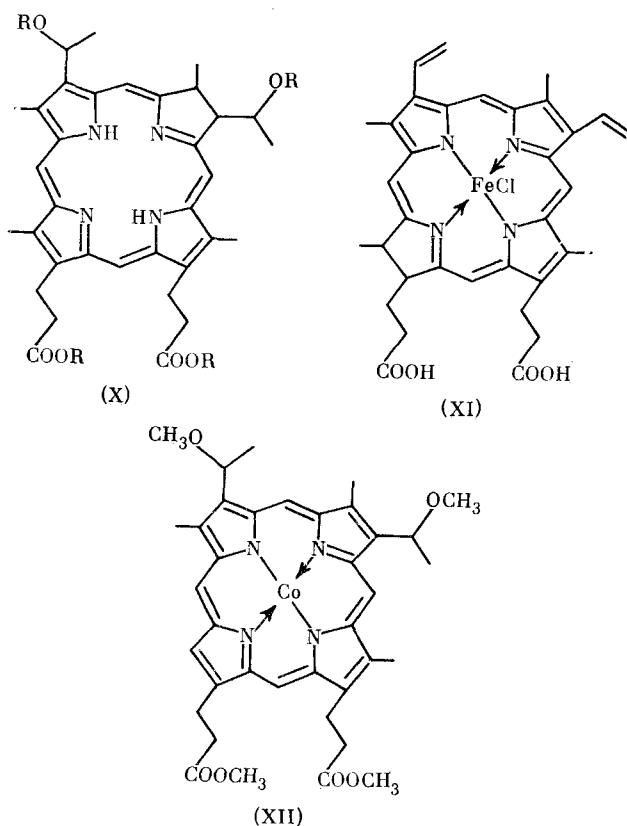
В порфиринах не указано точное положение радикалов R и R' из-за образования рацемической смеси изомеров при $R \neq R'$.

Синтез октаалкилпорфиринов (III) из пирролов (I), $R, R' = \text{Alk}$, $R'' = \text{COOH}$, $X = \text{OCH}_3$, возможен по пути *a* с выходом 70—80%. Путь *б* приводит к порфиринам (IV), при $R, R' = \text{Alk}$, $R'' = \text{H}$ выход составляет 70—80%, а при $R'' = \text{Ar}$ — 50—60%.

Для практических нужд можно ограничиться весьма небольшим набором исходных пирролов, использование которых позволит решить большинство задач по синтезу простых порфиринов. Это собственно пиррол (V), получение из которого *мезо*-тетраарил (пиридил, алкил)порфиринов не представляет особых затруднений. Пирролы (VI), (VII), (VIII) необходимы для синтеза октаэтилпорфирина и изомеров этиопорфиринов — наиболее удобных моделей в самых разнообразных физико-химических исследованиях, а также пиррол (IX) — для моделирования порфиринов природного строения.

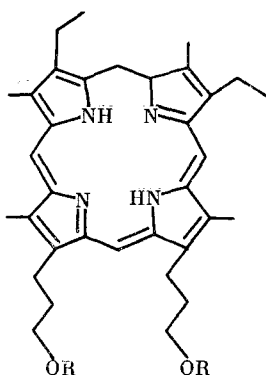


Для широкого изучения каталитических свойств порфиринов и родственных макроциклов необходимо было осуществить синтезы таких порфиринов и металлопорфиринов, которые обладали бы высокой растворимостью в органических неполярных или малополярных растворителях. Для этой цели был разработан [3] усовершенствованный метод получения легко доступных «тетраалкиловых эфиров» (X) гематопорфирина, который заключается в последовательной обработке природного гемина (XI) раствором в НВг в АсОН с добавлением в реакционную смесь соответствующего спирта.



Металлокомплексы «тетраэфиров», в частности кобальтовый комплекс (XII), хорошо растворимы в большинстве углеводородов и других органических растворителях, что позволило провести широкие испытания их каталитической активности и обнаружить новое явление в реакциях радикальной полимеризации — каталитическую передачу цепи с радикала на мономер [4].

Однако низкая устойчивость металлокомплексов тетраэфиров существенно затрудняла их практическое использование. В связи с этим разработана методика получения более устойчивого порфирина (XIII) непосредственно из гемина с выходом до 80%. Взаимодействие порфирина (VIII) с хлорангидридами жирных алифатических кислот, например каприловой, позволяет получить соответствующие эфиры, растворимые в любом неполярном органическом растворителе, а с хлорангидридом акриловой кислоты — эфир (XIV), который можно использовать для сополимеризации с метилметакрилатом и другими акрилатами с целью получения порфиринасодержащих полимеров, обладающих каталитической активностью.



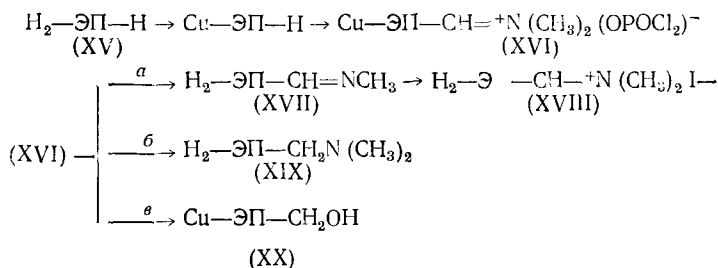
(XIII) R = H

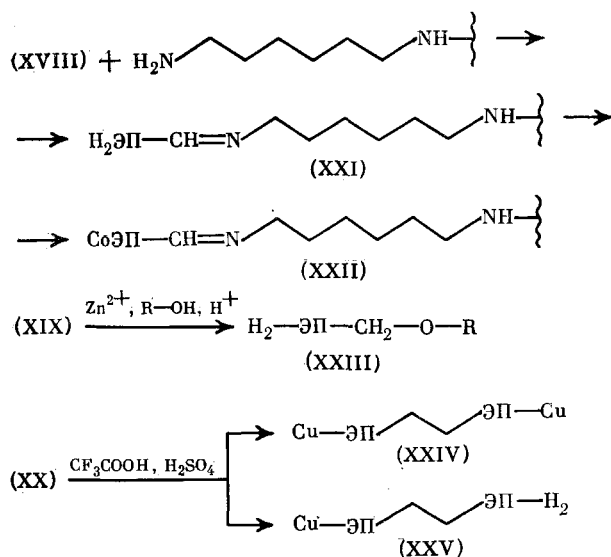
(XIV) R = COCH=CH₂

Другим направлением исследований в области синтеза порфиринов с целью создания каталитических систем, было получение функционально замещенных производных на основе простых и доступных октаалкилпорфиринов и *мезо*-тетраарилпорфиринов.

Наличие функционального заместителя дает возможность в широких пределах варьировать химические свойства порфирина, а также прививать металлопорфирины к поверхности твердого носителя. Такая иммобилизация комплексов порфиринов позволяет не только создавать катализаторы многократного использования, но и значительно повышать их концентрацию, предотвращая выпадение из раствора трудно-растворимых металлокомплексов. Было показано, что использование реакции Вильсмейера в ряду порфиринов открывает большие возможности для синтеза самых разнообразных соединений, содержащих функциональный заместитель как в *мезо*-, так и в β -положениях макроцикла. Оптимальным вариантом реакции Вильсмейера является синтез не собственно формилпорфиринов, а предварительное получение промежуточных реакционноспособных «фосфорных комплексов», которые затем используются для получения разнообразных функционально замещенных порфиринов [5—10].

Ниже приведены примеры различных превращений одного из представителей октаалкилпорфиринов — этиопорфирина-1 (H₂—ЭП—H), (XV), которые представляют интерес для получения катализаторов:





Возможны три основных варианта модификации «фосфорного комплекса». Путь *a* позволяет получать разнообразные основания Шиффа в мягких условиях и с высоким выходом. Например, деметаллирование (XVI) с помощью концентрированной H_2SO_4 с последующей обработкой водным метиламином приводит к основанию Шиффа (XVII), иодметилат которого (XVIII) легко реагирует с алифатическими аминами с образованием оснований Шиффа с выходом 85—95%. Взаимодействие (XVIII) с макропористым гелем «сепарон», содержащим остатки гексаметилендиамина, приводит к иммобилизации порфирина на поверхности носителя (XXI). После введения иона кобальта в порфирин (XXI) получен гетерогенный катализатор (XXII), свойства которого всесторонне исследованы [8]. Аналогичное присоединение порфирина было осуществлено на стеклянные шарики, аппретированные триэтоксаминпропилсиланом.

Путь *b* пока не апробирован на практике, но также представляет интерес для модификации и иммобилизации металлопорфиринов. Оказалось, что порфирин (XIX), полученный из комплекса (XVI) путем восстановления с помощью NaBH_4 и диметаллирования в концентрированной H_2SO_4 , легко реагирует со спиртами и CH -кислотами (ацетоном, ацетилацетоном, нитрометаном, циануксусным или нитроуксусным эфирами) с образованием простых эфиров (XXIII) и других соединений.

И, наконец, путь *c* позволяет получать из комплекса (XX), образующегося с количественным выходом при последовательной обработке комплекса (XVI) водной щелочью и NaBH_4 , этанбиспорфирины (XXIV) и (XXV), содержащие один или два атома металла в молекуле. Подобные соединения могут представить интерес при исследовании каталитической активации простых молекул типа O_2 , N_2 , CO , CO_2 .

Таким образом, в настоящее время в распоряжении исследователей имеется несколько надежных способов синтеза металлокомплексов порфиринов, хорошо растворимых в различных органических средах. Это обеспечивает широкие возможности всестороннего исследования каталитических свойств данных соединений в реакциях полимеризации, окисления, дегидрирования и т. п.

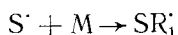
III. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Подавляющее большинство методов управления процессами радикально-цепной полимеризации основано на введении различных ингибиторов, замедлителей, передатчиков цепи, реагирующих с радикалом — носителем цепи в стехиометрическом соотношении, близком к единице [11]. Так, регулирование молекулярной массы (ММ), например, осу-

шествуется в результате реакций передачи цепи по механизму отрыва макрорадикалом ($R_n\cdot$) отдельных атомов или фрагментов от молекулы передатчика цепи (SX):



Образовавшийся радикал ($S\cdot$), взаимодействуя с мономером (M), регенерирует кинетическую цепь:



Механизм действия ингибиторов полимеризации может быть аналогичным, разница заключается в том, что радикал ингибитора, вследствие низкой реакционной способности, не может регенерировать цепь.

Обнаружены новые пути регулирования процесса полимеризации — катализ реакции передачи цепи на мономер (КПЦ) и катализ ингибирования [12—19]. В результате обнаружения КПЦ оказалось возможным регулировать ММ полимеров, а благодаря каталитическому ингибированию, регулировать скорость полимеризации.

Явление КПЦ было обнаружено в присутствии кобальтовых комплексов порфиринов (PCo). Каталитическое ингибирование проявляется в присутствии модельных порфиринов — фталоцианинов кобальта (ФцCo).

К настоящему времени КПЦ обстоятельно изучен на примере полимеризации метилметакрилата (ММА), инициированной азо-бис-изо-бутиронитрилом в присутствии тетраметилового эфира гематопорфирина кобальта [12—15]. Кинетические исследования позволили выявить, что КПЦ — высокоселективный процесс, в результате которого катализатор практически не влияет на скорость полимеризации в диапазоне концентраций 10^{-6} — 10^{-4} моль/л, регулирует ММ полимера в соответствии с известным уравнением Майо:

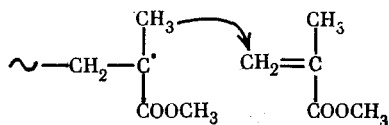
$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{1}{\bar{P}_{n0}} + C_n \frac{[M]}{[PCo]}$$

\bar{P}_n , \bar{P}_{n0} — средние степени полимеризации в присутствии катализатора и без него; C_n — константа передачи цепи; $C_n = k_n/k_p$; k_n , k_p — константы скорости передачи и роста цепи [M], [PCo] — концентрации мономера и катализатора соответственно.

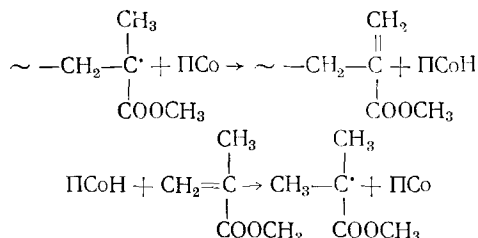
Активность катализатора, оцененная по соотношению констант передачи цепи каталитической и некаталитической реакций равна 10^8 . Кратность использования каждой молекулы катализатора в актах передачи цепи достигает величины 10^5 — 10^6 . В связи с тем, что лимитирующей стадией является реакция передачи цепи на металлокомплекс, а процесс регенерации довольно быстрый, оказалось невозможным накопить интермедиат каталитической реакции в концентрациях, достаточных для изучения его природы и активности.

Информация о механизме передачи цепи была получена с привлечением ЯМР-спектров олигомеров [15]. Анализировались два альтернативных процесса передачи цепи на мономер: путем переноса атома водорода от радикала к мономеру и за счет переноса атома водорода от мономера к радикалу.

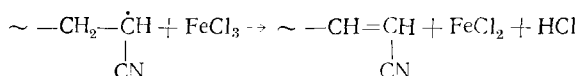
На основе анализа соотношения интенсивностей сигналов концевых и предконцевых групп олигомеров ММА, сравнения средних степеней полимеризации, определяемых по спектру ЯМР и методом гель-хроматографии, а также на основе анализа спектров ЯМР олигомеров, полученных из ММА, дейтерированного по CH_3 -группе, было установлено, что передача цепи на мономер осуществляется за счет переноса атома водорода от метильной группы радикала к метиленовой группе мономера.



Для объяснения явления КПЦ была предложена гипотеза, согласно которой активным интермедиатом в реакции является гидрид порфирина кобальта. Для доказательства гидридного механизма катализа был синтезирован гидрид порфирина кобальта [16], в присутствии которого ММА образовывал олигомер, идентичный по ММ и структуре олигомеру, полученному в условиях КПЦ. Таким образом, установлено, что катализатор в процессе передачи цепи активирует полимерный радикал и КПЦ можно описать схемой, включающей согласованные реакции дегидрирования радикала и гидрирование мономера:



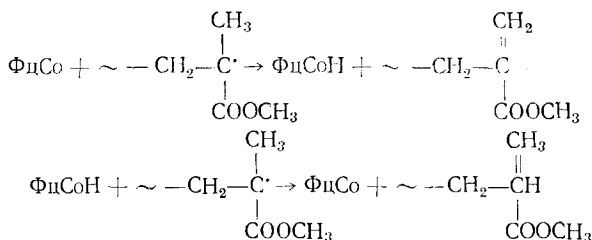
Ранее было известно, что соединения переходных металлов взаимодействуют с полимерными радикалами по механизму окислительного обрыва [21], например:



с константами скоростей $10^5 - 10^6$ л/моль·с. Для порфиринов кобальта наблюдаются близкие значения k_n , лежащие в пределах $(1-5) \cdot 10^6$ л/моль·с [12]. Следует, однако, отметить, что лишь наличие координированного кобальта в макроцикле определенной структуры является условием проявления КПЦ.

При полимеризации стирола и бутилакрилата также обнаружен КПЦ [22, 23], причем, в первом случае его проявление осложнено наличием побочных процессов. При полимеризации бутилакрилата, по-видимому, лимитирующей стадией является реакция регенерации катализатора, поэтому процесс можно рассматривать как обратимое ингибирование. Не исключено, что регенерация катализатора осуществляется не по механизму дегидрирования радикала с последующим переносом водорода на мономер, а по механизму гомолитического распада Co—C-связи.

Изучение каталитического ингибирования показало, что реакция осуществляется по схеме:

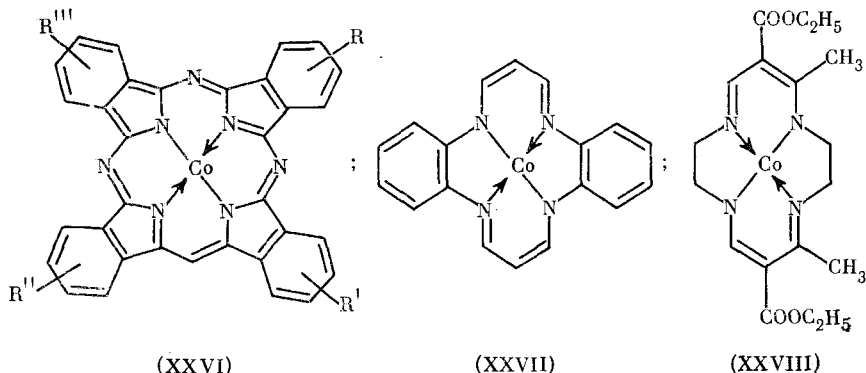


Кратность использования каждой молекулы ФцСо в течение одного цикла полимеризации составляет 10^2 .

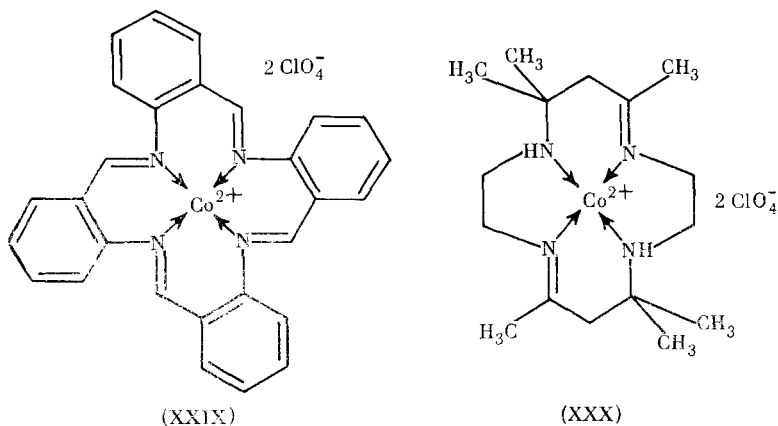
Эффект КПЦ проявляется только при выполнении определенных требований к строению молекулы катализатора. Замена кобальта в катализаторах передачи цепи на другие металлы: Cu, Fe, Ni, Zn, Rh, Mn, Pd, Mg, Pt, Sn, U или водород, приводит к полной утрате каталитических свойств. Неактивны в КПЦ на мономер ацетат, стеарат, нафтенат, ацетилацетонат, формаган кобальта, салькомин и некоторые другие комплексы кобальта [19, 23]. С другой стороны, заместители в макроцикле катализатора передачи цепи не играют решающей роли в

катализе. При их варьировании величина k_n изменяется в пределах одного порядка [13].

Из изложенного следует, что активность катализаторов передачи цепи определяется природой атома металла и примыкающего к нему лигандного окружения, причем, важная роль здесь принадлежит π -системе макролиганда. Известные катализаторы передачи цепи — порфирины, фталоцианины (XXVI), тетраазопорфирины, тетрабензопорфирины кобальта, оксикобаламин и соединения (XXVII) имеют протяженную систему π -сопряжения в макролиганде, охватывающую почти весь его периметр и носящую квазиароматический характер. Соединения кобальта с менее протяженной по периметру макролиганда



сопряженной π -системой (соединения (XXVIII), (XXX), формазан кобальта и др.) или не сопряженной π -системой (соединение (XXIX)) способностью катализировать передачу цепи не обладают.



Обнаруженные закономерности строения молекулы катализатора передачи цепи позволили целенаправленно вести поиск и выявить новые, перспективные катализаторы. В настоящее время получены доступные для широкого промышленного применения катализаторы передачи цепи с величиной $k_n \sim 10^5 - 10^8$ л/моль·с. Скорость передачи цепи в присутствии катализаторов в 10^{10} раз выше, чем скорость некаталитической реакции, и КПЦ под действием металлопорфиринов по своей эффективности не уступает ферментативному катализу.

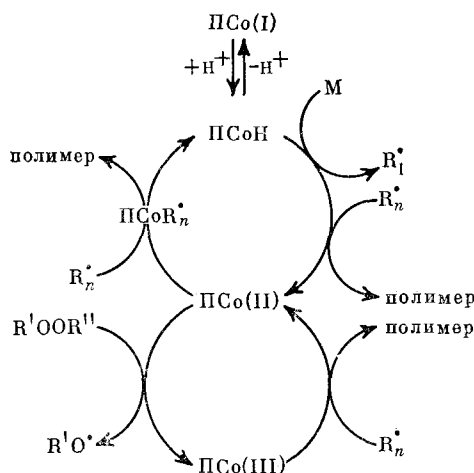
Хотя комплексы порфиринов могут содержать Co(III), Co(II) или Co(I), активными являются только Co(II) содержащие формы, что соответствует гидридному механизму катализа передачи цепи. Связь Co—H в порфиринах кобальта поляризована и гидриды комплексов кобальта представляют собой слабые кислоты [25]:



При этом, если комплекс PCo(II) достаточно стабилен, например в присутствии амидов, и концентрация PCo(II) в полимеризационной системе незначительна, величина k_p уменьшается на порядок. Одновременно с этим увеличивается скорость реакции каталитического обрыва цепи. Аналогичные эффекты наблюдаются также в присутствии других порфириноподобных комплексов кобальта.

Катализаторы, содержащие Co(III) , неактивны в КРЦ, но в условиях полимеризации обычно происходит восстановление Co(III) в Co(II) . Реакция восстановления протекает под действием радикалов роста по механизму окислительного обрыва цепи [26, 27] и контролируется аксиальным лигандом, определяющим трехвалентное состояние атома кобальта. Добавление в полимеризационную систему окислителей (перекиси бензоила, гидроперекиси кумола), селективно окисляющих Co(II) в Co(III) в ряде катализаторов, приводит к снижению концентрации PCo(II) , и соответственно, к снижению скорости передачи цепи.

Изложенное можно проиллюстрировать следующей схемой циклических превращений катализатора в ходе радикальной полимеризации:



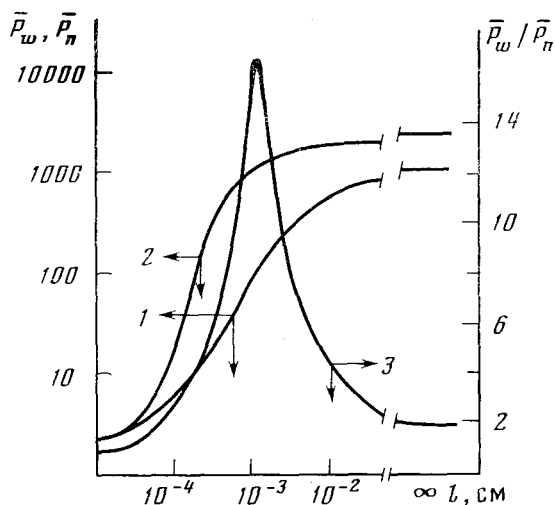
Необходимо отметить, что исследованные металлокомплексы обладают рядом преимуществ по сравнению с известными передатчиками цепи. Так, благодаря тому, что при их использовании константы передачи цепи на 2—3 порядка больше, чем у обычных передатчиков, для получения полимеров заданной ММ можно вводить их в систему в существенно меньших концентрациях. Полученные при этом полимеры не содержат нных фрагментов, кроме звеньев мономера, что особенно важно при синтезе олигомеров; олигомеры же, получаемые, например, радикальной теломеризацией, содержат в своем составе до 15—20% телогенов, что ухудшает их эксплуатационные свойства.

IV. КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ НА МОНОМЕР

Идея иммобилизации передатчика на поверхности инертного носителя с целью создания регенерируемых катализаторов была высказана сразу же после открытия КПЦ [18]. Благодаря экспериментальным и теоретическим исследованиям последних лет в настоящее время выяснены принципиальные возможности и сформулированы основные проблемы гетерогенного катализа с использованием металлопорфиринов [8, 28—30]. Показано, что не любой способ присоединения к поверхности сохраняет каталитические свойства металлокомплексов. Так, прививка этиопорфирина, присоединенного по *мезо*-положению одной ковалентной связью к макропористому гелю «сепарон» приводит после введения кобальта к каталитически активной системе. Однако гетерогенные катализаторы на основе дикислот *мезо*-порфирина-II и *мезо*-

порфирина-IX каталитической активностью не обладают. Эти катализаторы синтезировались как хемосорбцией на окиси алюминия, так и прививкой за счет амидных связей к обработанной аминпропилтрихлорсиланом поверхности пористого стекла [28].

Стало очевидным, что для обеспечения каталитической активности необходимо осуществить ковалентную прививку металлокомплекса на поверхности посредством достаточно гибкой, длинной и полярной цепочки. Такой вариант был реализован в работе [8]. В дальнейшем на поверхности «сепарона», наряду с кобальтовым комплексом этиопорфина-IX, был иммобилизован и кобальтовый комплекс тетрафенилпорфирина, который также обладал каталитическими свойствами. Первичное тестирование гетерогенных катализаторов проводилось на модельной реакции полимеризации ММА [14].



Пример расчетной зависимости параметров ММР и полидисперсности продуктов от линейного размера ячейки микрореактора [44]; 1 — \bar{P}_n , 2 — \bar{P}_w , 3 — \bar{P}_w/\bar{P}_n

Поскольку при использовании гетерогенного катализатора передача цепи происходит только на его поверхности, возникает вопрос о роли размера элементарной ячейки, концентрации реагентов, вязкости среды и т. д. в регулировании молекулярно-массового распределения (ММР) продукта. В связи с этим, в работах [29, 30] сделан соответствующий кинетический расчет скорости полимеризации и ММР для модели гетерогенного катализа передачи цепи на мономер. Процесс моделировался системой кинетических уравнений радикальной полимеризации, учитывающих диффузию реагентов к поверхности катализатора.

Расчеты ММР и скорости полимеризации в зависимости от концентрации реагентов, размера и формы элементарной ячейки макрореактора выявили как общность, так и принципиальные кинетические отличия КПЦ в гомогенном и гетерогенном вариантах. В первом случае регулирующим фактором является объемная концентрация катализатора-передатчика (ПСо), во втором — линейный размер элементарной ячейки реактора (l).

Если в гомогенном варианте с увеличением концентрации катализатора полидисперсность (\bar{P}_w/\bar{P}_n) продукта монотонно меняется от 2 до 1 [17], то в гетерогенном — при уменьшении l она проходит через максимум (см. рисунок) и растет доля низкомолекулярной фракции ММР, соответствующей полимеризации в пограничном слое. При приблизительно равном весовом вкладе низкомолекулярной и высокомолекулярной фракций наблюдается максимальная полидисперсность продукта.

Как в гомогенном, так и в гетерогенном катализе передачи цепи на мономер суммарная скорость полимеризации становится зависимой от эффективности передачи. Диффузионный контроль диспропорционирования радикалов приводит к возрастанию константы обрыва коротких цепей, снижая скорость полимеризации.

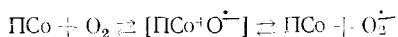
В гетерогенном катализе появляется новый, геометрический фактор, снижающий скорость полимеризации — это стационарный градиент концентрации радикалов в реакционной ячейке.

Катализ передачи цепи на стенке приводит к перераспределению концентрации радикалов в объеме, при этом падает суммарная концентрация активных центров, а с нею и скорость полимеризации. Численные расчеты конкретных модельных вариантов на ЭВМ полностью это подтверждают [30]. В работе [8] экспериментально зарегистрировано 30%-ное снижение скорости полимеризации при гетерогенном катализе, в то время как соответствующая концентрация кобальтового комплекса порфирина, растворенного в мономере, к заметному снижению скорости полимеризации в аналогичных условиях не привела. В связи с этим экспериментальное измерение скорости полимеризации при гетерогенном катализе не только является простым количественным тестом на эффективность каталитических свойств поверхности, но и может стать принципиально новым методом исследования зависимости элементарных кинетических констант радикальной полимеризации от длины цепи макрорадикалов.

V. КАТАЛИЗ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ И ГИДРОКСИЛИРОВАНИЯ

Известно, что металлопорфирины катализируют реакции окисления различных органических и неорганических соединений. При этом ион центрального металла координирует кислород с передачей ему одного или двух электронов и образованием супероксо- или пероксокомплексов, которые, взаимодействуя с субстратом, инициируют его свободно-радикальное окисление [31].

К числу процессов, протекающих с участием супероксидных комплексов металлопорфиринов относится окисление адреналина, которое, как было показано в работах [32—34], катализируется тетра-*n*-сульфофенилпорфинкобальтом ПСо. Показано, что ПСо образует с кислородом комплекс с переносом заряда, который может диссоциировать, давая супероксид-ион:



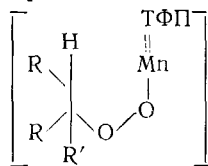
Взаимодействие O_2^- с адреналином протекает по сложной схеме и первым устойчивым продуктом является адренохром. Описанная система высокоэффективна в водной среде при биологически важных pH, и каждая молекула катализатора принимает участие не менее, чем в 100 актах окисления.

Процессы окисления, инициируемые супероксидом, протекают по радикально-цепному механизму с образованием широкого набора продуктов [32]. Металлопорфирины в присутствии избытка восстановителя могут катализировать и нецепное окисление, протекающее регио- и стереоселективно. Так, окисление олефинов молекулярным кислородом протекает весьма эффективно в присутствии *n*-метокситетрафенилпорфирина марганца (ТФП MnCl) и избытка боргидрида натрия. Такая система моделирует действие монооксигенирующих ферментов, в гемовую протетическую группу которых в большинстве случаев входят металлопорфирины. В живых организмах монооксигеназы катализируют процессы неполного внедрения кислорода. Один из компонентов гидроксилазных систем, цитохром-Р-450, инициирует гидроксилирование и эпоксилирование стероидных и алифатических олефинов, жирных кислот, алканов. Особенность действия гидроксилаз состоит в том, что окисление осуществляется молекулярным кислородом, и для функционирования системы необходимо присутствие восстановителя.

Известно, что порфириновые комплексы Mn(II), полученные восстановлением Mn(III), активируют молекулярный кислород и катализируют окисление различных олефинов [35—37]. Эта модельная гидроксилазная система содержит избыток восстановителя, не чувствительна к действию радикальных ингибиторов, и в ее присутствии образуется не характерный для радикального окисления набор продуктов. Среди продуктов окисления олефинов обнаружены насыщенные спирты и кетоны.

Было исследовано окисление алифатических (этилен, пропилен, 1- и 2-гексены) и стероидных (андростен, холестерин) олефинов при комнатной температуре в диметилформамиде и смеси бензол—этанол (1:1) молекулярным кислородом в присутствии системы (ТФП MnCl — NaBH_4) и показано, что моно- и дизамещенные олефины окисляются с образованием смеси кетонов и спиртов [38, 39]. Из несимметрично замещенных олефинов (пропилен и 2-гексен) образуются кетоны и вторичные спирты, т. е. процесс характеризуется региоселективностью. Скорость окисления олефинов зависит от заместителя при атоме углерода двойной связи и меняется в ряду: этилен < пропилен < 1-гексен < 2-гексен. Тризамещенные стероидные олефины окисляются с большей скоростью и близкой к 100% конверсией регио- и стереоселективно, образуя только 5 α -замещенные спирты.

По-видимому, образование третичных спиртов из тризамещенных олефинов и кетонов и вторичных спиртов из моно- и дизамещенных олефинов происходит по единому механизму, включающему в качестве первой стадии восстановление ТФП MnCl до ТФП Mn(II) с последующим образованием комплекса с молекулярным кислородом $\text{ТФП} = \text{Mn}^+ - \text{O}_2$. В таком комплексе Mn(II) и O_2 расположены по одну сторону от плоскости порфиринового кольца [40] и электрофильное присоединение комплекса к двойной связи олефина приводит к образованию циклического промежуточного комплекса аналогичного комплексам с участием монооксигеназ [41].



Восстановительное расщепление связи $\text{C}-\text{Mn}$ под действием NaBH_4 приводит к промежуточному продукту перекисного типа, направление дальнейшего расщепления которого зависит от строения радикалов R и R' при двойной связи. Образование тройных комплексов металлопорфиринов — кислород — олефин обнаружено экспериментально [42]. В рамках механизма, включающего образование такого типа комплексов, удалось описать кинетическую схему окисления олефинов и рассчитать значения констант отдельных стадий [43].

На величину эффективного заряда иона металла и, следовательно, степень поляризации реагентов при комплексообразовании их с катализатором может оказывать влияние присутствие посторонних ионов в растворе. Введение нейтральных солей в систему $\text{O}_2 + \text{ТФПМnCl} + \text{NaBH}_4$ тормозит процесс окисления холестерина, причем величина эффекта зависит от природы соли и растворителя.

Описанная выше каталитическая система, как уже отмечалось, обнаруживает некоторые свойства, характерные для монооксигеназ: нерадикальный характер и, как следствие, селективность катализируемого процесса, протекающего через образование циклического промежуточного комплекса, высокая специфичность действия, ингибирование нейтральными солями. Изменяя природу восстанавливающего агента, можно, вероятно, менять направленность процесса, получая в качестве первичных продуктов, например, эпоксиды, а меняя природу субстрата, добиться большего сродства его к катализатору и, как следствие этого, более высокой скорости окисления.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Eustigneeve R. P. J. Pure Appl. Chem.*, 1981, v. 53, p. 1129.
2. *The Porphyrins*/Ed. by D. Dolphin, New York: Acad. Press, 1978—1979, v. v. 1—7.
3. *Кириллова Г. В., Яшинский В. Г., Бабушкина Т. А., Пономарев Г. В.* Авт. свид. СССР 857138 (1981); Бюл. изобр., 1981, № 31, с. 115.
4. *Ениколопов Н. С., Королев Г. В., Марченко А. П., Смирнов Б. Р., Титов В. И.* Авт. свид. СССР 664434 (1980); Бюл. изобр., 1980, № 7, с. 314.

5. Пономарев Г. В., Яшунский В. Г. Авт. свид. СССР 458551 (1975); Бюл. изобр., 1975, № 4, с. 51.
6. Пономарев Г. В., Яшунский В. Г., Бабушкина Т. А., Розынов Б. В. Авт. свид. СССР 509586 (1974); Бюл. изобр., 1976, № 13, с. 36.
7. Маравин Г. Б., Пономарев Г. В., Яшунский В. Г., Морлян Н. М. Авт. свид. СССР 891673 (1980); Бюл. изобр., 1981, № 47, с. 109.
8. Пащенко Д. И., Виноградова Е. К., Бельговский И. М., Пономарев Г. В., Ениколопов Н. В. Докл. АН СССР, 1982, т. 265, с. 889.
9. Пономарев Г. В., Шульга А. М., Субоч В. П. Там же, 1981, т. 259, с. 1121.
10. Шульга А. М., Пономарев Г. В. III Всесоюзн. конф. по химии и биохимии порфиринов. Тезисы докл. Самарканд, 1982, с. 57.
11. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966, с. 165.
12. Ениколопов Н. С., Королев Г. В., Марченко А. П., Смирнов Б. Р., Титов В. И. Авт. свид. СССР 664434 (1980); Бюл. изобр., 1980, № 7, с. 314.
13. Смирнов Б. Р., Марченко А. П., Плотников В. Д., Кузаев А. И., Ениколопан Н. С. Высокомолек. соед., 1981, т. 23А, с. 1051.
14. Смирнов Б. Р., Бельговский И. М., Пономарев Г. В., Марченко А. П., Ениколопан Н. С. Докл. АН СССР, 1980, т. 254, с. 127.
15. Смирнов Б. Р., Морозова И. С., Марченко А. П., Маркевич А. М., Пуцаева Л. М., Ениколопан Н. С. Там же, 1980, т. 254, с. 891.
16. Смирнов Б. Р., Морозова И. С., Пуцаева Л. М., Марченко А. П., Ениколопан Н. С. Там же, 1980, т. 255, с. 609.
17. Смирнов Б. Р., Марченко А. П., Королев Г. В., Бельговский И. М., Ениколопан Н. С. Высокомолек. соед., 1981, т. 23А, с. 1042.
18. Ениколопов Н. С., Смирнов Б. Р., Пономарев Г. В., Бельговский И. М. Каталитическая передача цепи на мономер при радикальной полимеризации. Препринт. Черноголовка, 1980.
19. Enikolopyan N. S., Smirnov B. R., Ponomarev G. V., Belgovskii I. M. J. Polym. Sci., 1981, v. 19, p. 879.
20. Collinson E., Dainton F. S. Nature, 1963, v. 67, p. 85.
21. Смирнов Б. Р., Плотников В. Д., Озерковский Б. В., Рошупкин В. П., Ениколопан Н. С. Высокомолек. соед., 1981, т. 23А, с. 2588.
22. Оганова А. Г., Смирнов Б. Р., Марченко А. П. III Всесоюзн. конф. по химии и биохимии порфиринов. Тезисы докл., Самарканд, 1982, с. 54.
23. Гриднев А. А., Бельговский И. М., Смирнов Б. Р., Ениколопан Н. С., Лампека Я. Д., Яцимирский К. Б. III Всесоюзн. конф. по химии и биохимии порфиринов. Тезисы докл. Самарканд, с. 26.
24. Schrauzer G. N., Holland R. I. J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 1505.
25. Schrauzer G. N. Angew. Chem., 1976, B. 88, S. 465.
26. Bengough W. I., O'Neill T. O. Trans. Faraday Soc., 1968, v. 64, p. 1014.
27. Collinson E., Dainton F. S., Mile B., Tazure S., Smith D. R. Nature, 1963, v. 198, p. 26.
28. Гриднев А. А. Дипломная работа. М.: МИХТ им. М. В. Ломоносова, 1979.
29. Пащенко Д. И., Виноградова Е. К., Давыдова А. Б., Шустов А. С., Шеберстов С. В., Бельговский И. М., Ениколопан Н. С. III Всесоюзн. конф. по химии и биохимии порфиринов. Тезисы докл. Самарканд, 1982, с. 57.
30. Пащенко Д. И., Виноградова Е. К., Давыдова А. Б., Шустов А. С., Шеберстов С. В., Алексанян Г. Г., Бельговский И. М., Ениколопан Н. С. III Всесоюзн. конф. по химии и биохимии порфиринов. Тезисы докл. Самарканд, с. 56.
31. Ениколопан Н. С., Богданова К. А., Аскаров К. А. Успехи химии, 1983, т. 52, с. 20.
32. Аскаров К. А., Бельговский И. М., Быстрицкая Е. В., Виноградова Е. К., Симонова Л. Я., Смирнов Б. Р. и др. Докл. АН СССР, 1981, т. 258, с. 1383.
33. Аскаров К. А., Быстрицкая Е. В., Ташматова Р. В., Онищенко В. А., Смирнов Б. Р., Цой Г. Г., Ениколопан Н. С. Там же, 1982, т. 262, с. 635.
34. Аскаров К. А., Быстрицкая Е. В., Кармилова Л. В., Ташматова Р. В., Цой Г. Г., Симонова Л. Я., Онищенко В. А. III Всесоюзн. конф. по химии и биохимии порфиринов. Тезисы докл. Самарканд, 1982, с. 11.
35. Tabushi Y., Koga N. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 6456.
36. Tabushi Y., Yazari A. Ibid., 1981, v. 103, p. 7371.
37. Perree-Fauvet M., Gaudemer A. Chem. Commun., 1981, p. 874.
38. Соловьева А. Б., Каракозова Е. И., Богданова К. А., Мельникова В. И., Кармилова Л. В., Никифоров Г. А. и др. Докл. АН СССР, 1983, т. 269, с. 160.
39. Соловьева А. Б., Мельникова В. И., Пивницкий К. К., Каракозова Е. И., Богданова К. А., Кармилова Л. В. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1983, с. 2327.
40. Берсукер И. Б., Вехтер Б. Г., Ставров С. С. III Всесоюзн. конф. по химии и биохимии порфиринов. Тезисы докл. Самарканд, 1982, с. 84.
41. Неорганическая биохимия. М.: Мир, 1978, с. 65.
42. Каракозова Е. И., Соловьева А. Б., Кармилова Л. В., Никифоров Г. А., Ениколопан Н. С. III Всесоюзн. конф. по химии и биохимии порфиринов. Тезисы докл. Самарканд, 1982, с. 128.
43. Соловьева А. Б., Каракозова Е. И., Богданова В. А., Кармилова Л. В., Никифоров Г. А., Ениколопан Н. С. III Всесоюзн. конф. по химии и биохимии порфиринов. Тезисы докл. Самарканд, 1982, с. 65.
44. Виноградова Е. К., Давыдова А. Б., Алексанян Г. Г., Шустов А. С., Шеберстов С. В., Бельговский И. М., Ениколопан Н. С. Хим. физика, 1984, в печати.