

УДК 541.128 : 547.979

КАТАЛИЗ МЕТАЛЛОПОРФИРИНАМИ  
РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ  
И КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ*Ениколопан Н. С., Богданова К. А., Кармилова Л. В.,  
Аскаров К. А.*

Обобщены и проанализированы данные по катализу металлопорфиринами реакций окисления органических соединений молекулярным кислородом, иодозобензолом, гипохлоритом натрия, гидропероксидами и надкислотами. Предложены возможные механизмы каталитического действия металлопорфиринов в этих системах. Намечены перспективные направления исследований с целью создания на основе металлопорфиринов новых каталитических систем для селективного окисления органических соединений в мягких условиях.

Библиография — 188 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	369
II. Реакции с участием молекулярного кислорода . . . . .	370
III. Окисление под действием иодозосоединений . . . . .	378
IV. Реакции органических соединений с гипохлоритом натрия . . . . .	383
V. Взаимодействие олефинов с гидропероксидами и надкислотами . . . . .	385

## I. ВВЕДЕНИЕ

Металлопорфириновые соединения [1—26] входят в качестве простетических групп в состав ряда ферментов — оксигеназ, пероксидаз и других [27—34]. В частности, гемин входит в состав цитохромов P-450, ответственных за детоксикацию живых организмов и осуществляющих в их клетках гидроксигирование насыщенных и ароматических углеводородов и эпоксидирование олефинов молекулярным кислородом. Повидимому, уникальное строение металлопорфиринов, содержащих плоское порфириновое кольцо с развитой системой  $\pi$ -сопряжения и центральный ион металла переменной валентности [7, 8, 35, 36], предопределяет их высокую каталитическую активность. Такие кислородсодержащие соединения, как гидропероксиды [37—43] и иодозобензол [44—47], успешно заменяют кислород и соответствующий донор электронов в реакциях селективного окисления, катализируемых цитохромами P-450.

В настоящее время представляется весьма актуальной проблема моделирования на синтетических металлопорфиринах каталитических функций цитохромов P-450. Решение этой проблемы позволит создать новые каталитические системы для селективного окисления органических соединений молекулярным кислородом в мягких условиях. Разработка высокоселективных промышленных способов получения эпоксидов и спиртов является важной задачей современной химии.

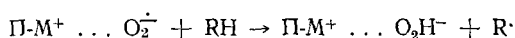
Одно из центральных направлений исследований — изучение механизмов каталитического действия металлопорфиринов в реакциях окисления органических субстратов молекулярным кислородом и кислородсодержащими соединениями. Понимание этих механизмов будет способствовать дальнейшему развитию исследований в области создания новых эффективных каталитических систем на основе металлопорфиринов для селективного окисления. Кроме того, исследование механизмов каталитического действия синтетических металлопорфиринов должно помочь понять не выясненные пока механизмы действия порфиринсодержащих ферментов, что очень существенно не только для развития биохимии, но также и для химиотерапии.

В данном обзоре на базе современных представлений и исходя из анализа экспериментальных данных по катализу металлопорфинами реакций окисления органических соединений молекулярным кислородом, нодозобензолом, гипохлоритом натрия, гидропероксидами и надкислотами предложены возможные механизмы каталитического действия металлопорфиринов в этих системах.

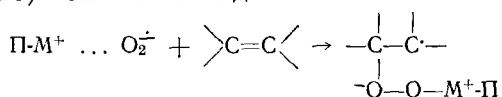
## II. РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА

Результаты исследований по катализу металлопорфириновыми комплексами реакций окисления молекулярным кислородом обобщены в обзоре [25]. Мы не будем повторно останавливаться на этих данных, дополним лишь библиографию обзора рядом публикаций [24, 48—89] и обсудим возможные механизмы этих реакций.

Как правило, металлопорфирины инициируют цепное радикальное автоокисление органических субстратов — алканов, олефинов и альдегидов — по следующему механизму. Молекулярный кислород, координируясь на ионе металла металлопорфина ( $P-M$ ), образует комплекс с переносом заряда, электронная структура которого зависит от природы металла. Это может быть как супероксидный комплекс, например,  $(Ru) TFP-Co^{3+} \dots O_2^-$  [90—98] (где  $Ru$  — пиридин,  $TFP$  — тетрафенилпорфиновый лиганд), так и пероксидный, образование которого предполагают для  $TFP-Mn^{4+} \dots O_2^{2-}$  [98—101]. Эти комплексы инициируют цепь автоокисления органических субстратов, отщепляя от них подвижный водород:



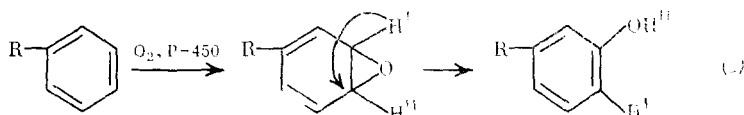
где  $RH$  — окисляемый субстрат. В случае олефинов инициирование автоокисления возможно также за счет присоединения супероксидного (или пероксидного) комплекса по двойной связи:



Как известно,  $Fe(III)$ -протопорфирин (IX) (гемин) в качестве простетической группы входит в состав монооксигенирующих ферментов — цитохромов P-450 (комплекс их восстановленной формы с окисью углерода имеет характерную полосу поглощения  $Core$  при 450 нм). Природу аксиальных лигандов, связанных с гемом, в настоящее время нельзя считать твердо установленной. Предполагается, что ион железа в цитохроме P-450 связан с цистеином и гистидиновым остатком [27].

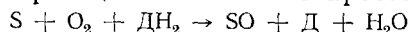
Цитохромы P-450 катализируют следующие реакции окисления под действием молекулярного кислорода [102]:

- 1) гидроксилирование алифатических углеводов;
- 2) гидроксилирование ароматических углеводов, протекающее с образованием промежуточного продукта эпоксицирования и с перемещением атомов водорода [103, 104]:



- 3) эпексидирование олефинов;
- 4) монооксигенирование серу- и азотсодержащих органических соединений.

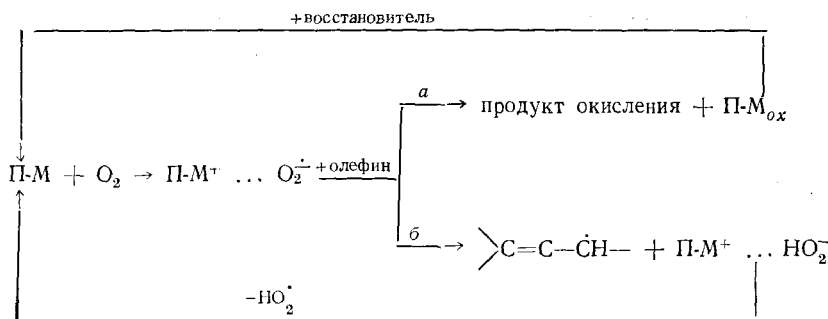
Следует отметить, что как в клетках живых организмов, так и в лабораторных условиях цитохромы Р-450 действуют в качестве монооксигенирующих ферментов только в присутствии восстановителя, необходимого для восстановления второго атома молекулы кислорода до воды. Суммарное уравнение реакции монооксигенирования имеет вид [102]



где S — субстрат, а ДН<sub>2</sub> — восстанавливающий агент. Роль восстановителей могут играть дыхательная цепь митохондрий, НАДН (никотинамидадениндинуклеотид) или НАДФН (никотинамидадениндинуклеотидфосфат), восстановленные флавины, тетрагидроптеридины.

Показательно, что моделирование монооксигенирующего действия цитохромов Р-450 на металлопорфириновых комплексах удалось осуществить также только в присутствии подходящего донора электронов. Результаты этих исследований приведены в табл. 1. Только при наличии в системе восстановителя металлопорфирин действует как переносчик одного из атомов молекулярного кислорода к окисляемому субстрату. В отсутствие восстановителя происходит инициирование цепного свободнорадикального автоокисления с образованием характерного для этого процесса набора продуктов [110].

Схему процессов, протекающих в модельных системах, которые состоят из металлопорфирина, кислорода и окисляемого субстрата, можно представить следующим образом. Сначала образуется супероксидный (или пероксидный) комплекс, который способен к инициированию цепного свободнорадикального окисления путем отщепления подвижного водорода от молекулы субстрата (или присоединения по двойной связи олефина) (путь б на схеме). Кроме того, этот комплекс служит переносчиком кислорода к окисляемому соединению (путь а), хотя данный процесс нельзя считать действительно каталитическим, так как металлопорфирин переходит при этом в окисленную форму и сразу выводится из системы. Добавленный восстановитель регенерирует активную форму металлопорфирина и замыкает каталитический цикл реакции монооксигенирования. При этом, однако, возможно образование вторичных продуктов за счет взаимодействия продукта окисления с восстановителем.



Модельные монооксигенирующие системы значительно менее активны, чем природные ферменты. Так, в присутствии ТФП-МnCl выходы продуктов окисления олефинов составляют от 3 до 32% за сутки, при этом осуществляется от 1,7 до 32 каталитических циклов (табл. 1). Наиболее активен ТФП-МnCl в окислении стероидов, когда за 1—3 ч происходит 170—230 каталитических циклов, а выход продукта достигает 78—82% [48, 49]. Активность гемина в окислении циклогексана в водно-ацетоновой среде уступает активности природной гидроксилирующей системы в 50 раз [108], а в гидроксилировании анилина в сильно-щелочной среде — в 4 раза [109]. Повышенная эффективность природных цитохромов Р-450 по сравнению с модельными системами связана, по-видимому, с тем, что белковая часть фермента обеспечивает оптимальную пространственную ориентацию субстрата по отношению к кис-

№ п/п	Субстрат	Восстановитель	Растворитель	t, °C	Продукты	Выход, %		Ссылки
						$\alpha_c$	$\alpha_K$	
1	Циклогексен	NaBH <sub>4</sub>	бензол — этанол	—	циклогексанол циклогексен-2-ол-1	2,0 0,5	1 224 306	[105]
2	Циклогексен *	NaBH <sub>4</sub>	ТГФ	48—130	циклогексанол циклогексен-2-ол-1	10 0,2	20 000 400	[84]
3	Циклогексен	(NBu <sub>4</sub> )BH <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	24	циклогексанол циклогексен-2-ол-1	16 8	1 600 800	[106]
4	Циклогексен **	H <sub>2</sub> —коллоидная Pt	этанол	63	эпоксициклогексан циклогексен-2-он-1	19 13	6 470 440	[107]
5	Циклогексен ***	аскорбат Na	бензол — вода (pH 8,5)	10	эпоксициклогексан	—	230	[77]
6	Циклооктен	(NBu <sub>4</sub> )BH <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	24	циклооктанон циклооктанол	20 8	2 000 800	[106]
7	Октен-1	(NBu <sub>4</sub> )BH <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	24	октанон-2 октанол-2	7 9	700 900	[106]
8	Стирол	(NBu <sub>4</sub> )BH <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	24	ацетофенон 1-фенилэтанол-1	7 17	700 1 700	[106]
9	Стирол ***	аскорбат Na	бензол — вода (pH 8,5)	10	окись стирола 2-фенилэтаналь	— —	600 80	[77]
10	1-Фенилпропен-1	(NBu <sub>4</sub> )BH <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	24	пропиофенон 1-фенилпропанол-1	12 20	1 200 2 000	[106]
11	Этилен	NaBH <sub>4</sub>	ДМФА	24	этанол	3	167	[48, 49]
12	Пропилен	NaBH <sub>4</sub>	ДМФА	24	пропанон-2 пропанол-2	4 6	222 333	[48, 49]
13	Гексен-1	NaBH <sub>4</sub>	ДМФА	24	гексанон-2 гексанол-2	9,8 3,2	975 325	[48, 49]
14	Гексен-1	NaBH <sub>4</sub>	бензол — этанол	24	гексанон-2 гексанол-2 1,2-эпоксигексан	2,0 7,6 0,5	110 420 28	[48, 49]
15	Гексен-2	NaBH <sub>4</sub>	ДМФА	24	гексанон-2 гексанон-3 гексанол-2 гексанол-3	6,0 6,0 1,5 1,5	600 600 150 150	[48, 49]

16	Гексен-2	NaBH <sub>4</sub>	бензол — этанол	24	гексанон-2	0,5	26,6	[48, 49]
					гексанон-3	0,5	26,6	
					гексанол-2	5,2	287	
					гексанол-3	5,2	287	
					2,3-эпоксигексан	0,7	40	
17	Гексен-1***	аскорбат Na	бензол — вода (pH 8,5)	10	1,2-эпоксигексан	—	30	[77]
18	2,3-Диметилбутен-2***	аскорбат Na	бензол — вода (pH 8,5)	10	2,3-диметил-2,3-эпоксибутан	—	340	[77]
19	D-Андрост-5-ен-3β-ол	NaBH <sub>4</sub>	бензол — этанол	2	D-андростан-3β,5α-диол	78	22 000	[48, 49]
20	D-Холест-5-ен-3β-ол	NaBH <sub>4</sub>	ДМФА	2	D-холестан-3β,5α-диол	80	17 000	[48, 49]
21	D-Холест-5-ен-3β-ол	NaBH <sub>4</sub>	бензол — этанол	2	D-холестан-3β,5α-диол	82	23 000	[48, 49]
22	Циклогексан ***	аскорбат Na	бензол — вода (pH 8,5)	10	циклогексанол	—	40	[77]
					циклогексанон	—	300	
23	Циклогексан ****	<i>o</i> -HS—C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> —CO <sub>2</sub> H	вода — ацетон	0,4	циклогексанол	0,8	200	[108]
					циклогексанон	0,4	100	
24	Гептан ***	аскорбат Na	бензол — вода (pH 8,5)	10	гептанон-4	—	300	[77]
					гептанон-3	—	130	
					гептанон-2	—	70	
25	Адамантан	H <sub>2</sub> — коллоидная Pt	этанол	14	адамантанол-1	1,8	314	[107]
					адамантанол-2	0,2	36	
					адамантанон-2	0,12	21	
26	Толуол ***	аскорбат Na	бензол — вода (pH 8,5)	10	бензальдегид	—	400	[77]
27	Анилин ****	НАДН (или НАДФН)	вода (pH > 11)		<i>n</i> -аминофенол	1,5	300	[109]
28	Циклогексанол ***	аскорбат Na	бензол — вода (pH 8,5)	10	циклогексанон	—	1 500	[77]
29	Гептанол-4***	аскорбат Na	бензол — вода (pH 8,5)	10	гептанон-4	—	1 300	[77]
30	Бензиловый спирт ***	аскорбат Na	бензол — вода (pH 8,5)	10	бензальдегид	—	8 700	[77]

Обозначения: τ — продолжительность реакции; α<sub>c</sub> и α<sub>к</sub> — выход продукта в пересчете на окисляемое соединение и катализатор соответственно.

\* Катализатор — ОЭП-RhCl, где ОЭП — октаэтилпорфириновый лиганд; \*\* К системе добавлен 1-метилимидазол; \*\*\* Двухфазная система, содержащая переносчик фазы — трикозилметиламмоний хлорид; \*\*\*\* Катализатор — гемин.

лородному комплексу гема и в то же время создает оптимальное микроокружение активного центра (например, необходимую основность) [109].

Как видно из табл. 1, характер продуктов и селективность реакций окисления в присутствии модельных каталитических систем существенно зависят от природы восстановителя. Такой мягкий восстанавливающий агент, как аскорбат натрия, позволяет осуществить с селективностью 100% эпоксидирование олефинов — циклогексена, гексена-1, 2,3-диметилбутена-2 и стирола [77], в то время как в присутствии сильных восстановителей — боргидридов натрия и тетра-*n*-бутиламмония — в результате реакции образуется обычно смесь насыщенных спиртов и кетонов [48, 49, 106] (только  $\Delta^5$ -стероиды дают монопродукты — 5- $\alpha$ -оксистероиды).

Циклогексен отличается от других ненасыщенных углеводородов наличием продуктов аллильного окисления — циклогексен-2-ола-1 [84, 105, 106] и циклогексен-2-она-1 [107]. На примере циклогексена также прослеживается влияние природы восстановителя на состав продуктов реакции: в присутствии  $\text{NaBH}_4$  получается смесь циклогексанола и аллилового спирта [105], при использовании газообразного водорода и коллоидной платины — эпоксициклогексан и  $\alpha,\beta$ -непредельный кетон [107], под действием аскорбата натрия — эпоксициклогексан [77]. Насыщенные углеводороды окисляются в присутствии модельных каталитических систем с образованием спиртов и кетонов [77, 107, 108].

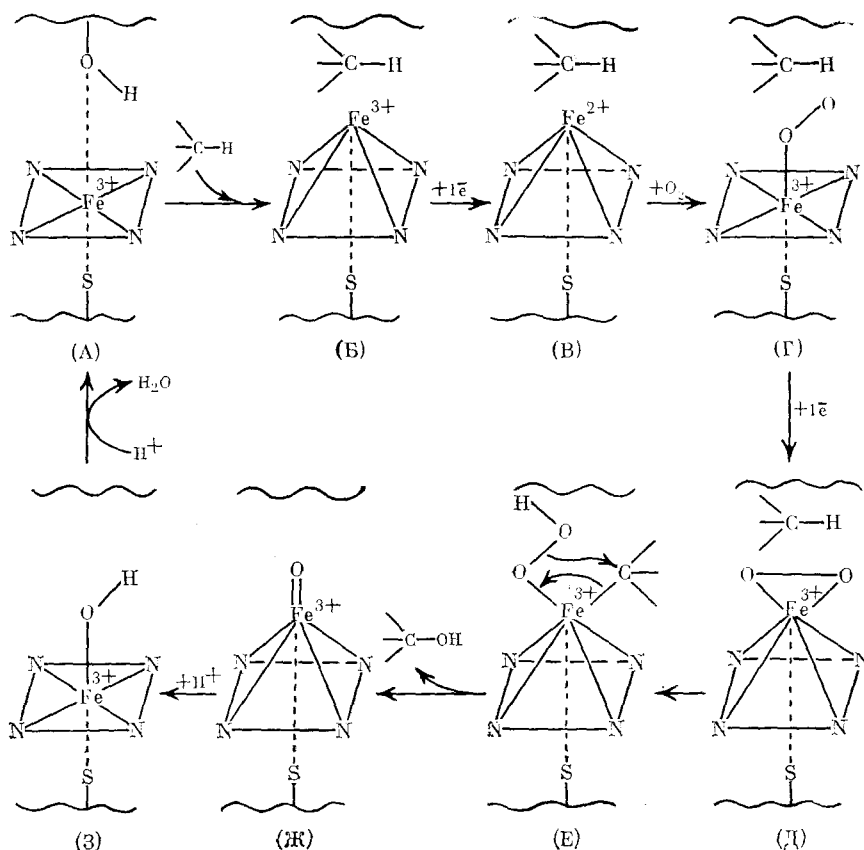
Характерная особенность окисления олефинов под действием модельных систем — возрастание скорости реакции с повышением нуклеофильности двойной связи. Так, в системе  $\text{O}_2$ —ТФП— $\text{MnCl}$ — $\text{NaBH}_4$  скорость окисления повышается в ряду: этилен < пропилен < гексен-1 < гексен-2 [48, 49]; в двухфазной системе  $\text{O}_2$ —ТФП— $\text{MnCl}$ —аскорбат натрия, содержащий переносчик фазы, реакционная способность олефинов увеличивается в следующем порядке: гексен-1 < циклогексен < 2,3-диметилбутен-2 < стирол [77]; в системе  $\text{O}_2$ —ТФП— $\text{MnCl}$ — $(\text{NBu}_4)\text{BH}_4$  1-фенилпропен-1 более реакционноспособен, чем стирол [106]; в системе  $\text{O}_2$ —ТФП— $\text{MnCl}$ — $\text{H}_2$  — коллоидная платина *цис*-октен-2 окисляется со скоростью, в  $\sim 18$  раз большей, чем гексен-1 [107]. Очень высокую реакционную способность тризамещенных стероидных олефинов при окислении системой  $\text{O}_2$ —ТФП— $\text{MnCl}$ — $\text{NaBH}_4$ , по-видимому, нельзя объяснить только нуклеофильностью двойной связи. К этому вопросу мы вернемся позже. Аналогичное влияние электронодонорных заместителей на скорость монооксигенирования отмечается и в случае ферментных систем [111].

Другая особенность окисления олефинов в присутствии модельных каталитических систем — региоселективность процесса. Окисление происходит по наиболее замещенному атому углерода: из несимметрично замещенных олефинов (октен-1, стирол, 1-фенилпропен-1 [106], пропилен, гексен-1 [48, 49]) образуются только вторичные спирты и кетоны.

Третья особенность заключается в существенной роли стерических факторов, о чем свидетельствует на порядок большая реакционная способность *цис*-октена-2 по сравнению с *транс*-октеном-2 в реакции окисления под действием каталитической системы  $\text{O}_2$ —ТФП— $\text{MnCl}$ — $\text{H}_2$  — коллоидная платина [107].

Механизм действия гидроксилирующих ферментных систем на основе цитохромов Р-450 пока не установлен. Ни в одной из систем природа окисляющего агента не определена прямыми способами. В литературе обсуждается несколько механизмов [41, 102, 112—118]. Один из них, приведенный ниже (схема 1) [102], на наш взгляд, наиболее убедительно отражает электрофильную природу реакции. Каталитический цикл начинается с превращения шестикоординированного  $\text{Fe}^{3+}$ -комплекса в низкоспиновом состоянии (А) в пятикоординированный  $\text{Fe}^{3+}$ -комплекс в высокоспиновом состоянии (Б) в результате связывания окисляемого углеводорода белковой частью фермента. Одноэлектронное восстановление (Б) приводит к пятикоординированному  $\text{Fe}^{2+}$ -комплексу в высокоспиновом состоянии (В), способному связывать кислород с образовани-

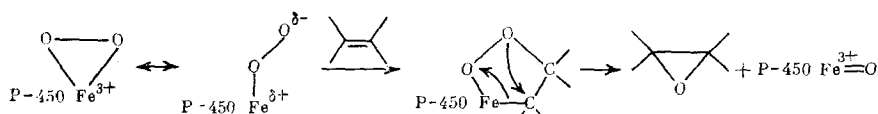
Схема 1



ем низкоспинового супероксидного  $\text{Fe}^{3+}$ -комплекса (Г). Состояния (А), (Б), (В), (Г) хорошо охарактеризованы [115, 119], однако механизм передачи кислорода от комплекса (Г) к окисляемому субстрату пока окончательно не выяснен. Присоединение второго электрона к (Г) может привести к образованию пероксидного  $\text{Fe}^{3+}$ -комплекса (Д). Механизм этого присоединения также пока не установлен. Можно предположить, что электрон отдает порфириновый лиганд, превращаясь при этом в порфириновый катион-радикал. Гетеролитическое расщепление  $\text{C}-\text{H}$  связи сопровождается одновременным раскрытием  $\text{Fe}^{3+}$ -пероксосвязи и приводит к очень нестабильному алкил- $\text{Fe}^{3+}$ -гидропероксиду (Е), который разрушается с образованием продукта окисления — спирта и  $\text{Fe}^{3+}$ -оксокомплекса (Ж). Последний гидролизует до  $\text{Fe}^{3+}$ -гидроксикомплекса (З), исходного комплекса (А) и воды.

Данная схема согласуется с большим изотопным эффектом ( $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 11,5$ ) в реакции гидроксирования норборнана на цитохромах Р-450 печени [120], что предполагает активацию и разрыв  $\text{C}-\text{H}$  связи. Эта схема согласуется также с образованием  $\text{Fe}^{3+}$ -оксокомплекса, наблюдаемым при двухэлектронном окислении хлоропероксидазы [121]. Промежуточное образование такого же комплекса предполагается при гидроксировании углеводородов пероксидом водорода в присутствии иона железа [122].

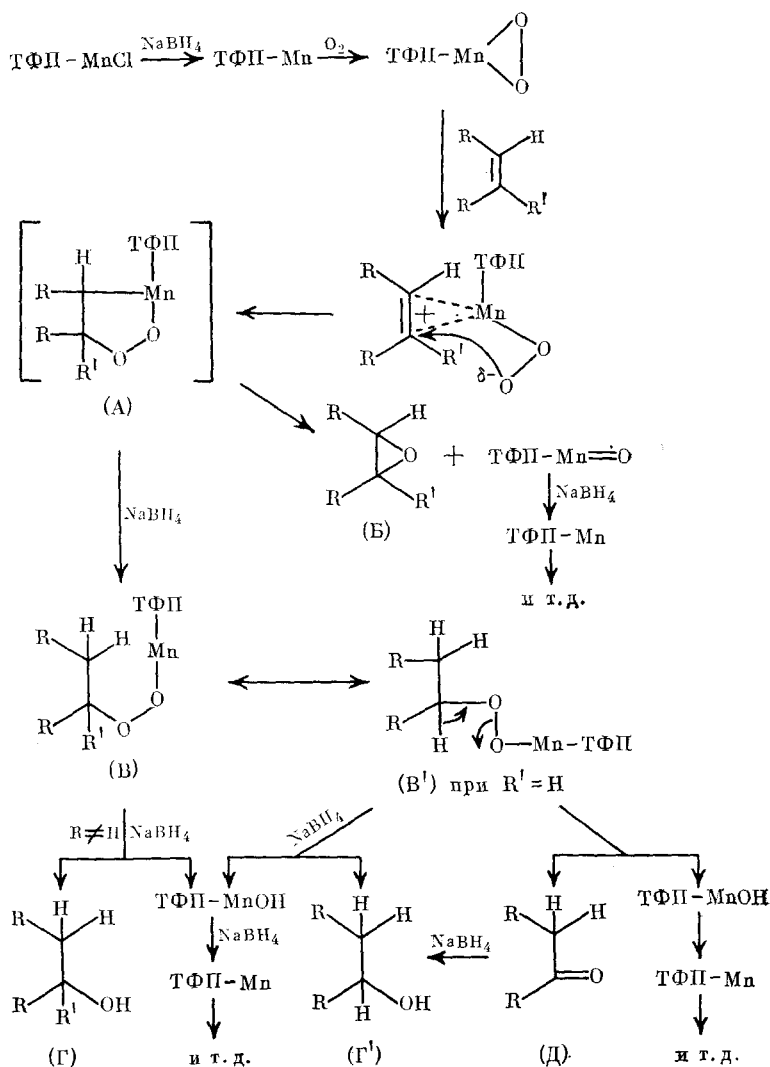
Механизм эпексидирования олефинов и ароматических соединений на цитохромах Р-450 предусматривает [102] внедрение молекулы олефина в 1,3-диполярную металл-пероксо-связь комплекса (Д) (схема 1)



с образованием промежуточного пятичленного цикла, который распадается на эпоксидное соединение и оксокомплекс. Ароматические эпоксиды перегруппировываются далее в фенолы.

Для модельной каталитической системы  $O_2$ —ТФП-МnCl — восстановитель предложен [49] механизм окисления олефинов, учитывающий все характерные особенности этого процесса, а именно: влияние природы восстановителя на состав продуктов реакции; образование монопродукта — третичного спирта из тризамещенных олефинов, кетона и вторичного спирта — из моно- и дизамещенных олефинов при использовании сильных восстановителей; региоселективность окисления и зависимость скорости окисления от нуклеофильности двойной связи и стерических факторов (схема 2).

Схема 2



В первой стадии процесса восстановитель (в данном случае  $NaBH_4$ ) переводит ТФП- $Mn^{3+}Cl$  в ТФП- $Mn^{2+}$ , который, взаимодействуя с молекулярным кислородом, образует кислородный комплекс, имеющий пероксидное строение ТФП- $Mn^{4+} \dots O_2^{2-}$  [98—101]; согласно [100], в этом комплексе ион  $Mn^{4+}$  располагается на 0,5 Å выше плоскости порфиринового лиганда. Неуклеофильный олефин координируется на наиболее электрофильной части этого комплекса — ионе  $Mn^{4+}$ , после чего происходит внедрение молекулы олефина в дипольную Mn-пероксо-связь с образованием циклического промежуточного соединения (А). Региосе-



лестивность реакции определяется законами электрофильного присоединения. Образование эпоксида (Б) может происходить в результате диспропорционирования промежуточного соединения (А). При использовании слабых восстановителей эпоксид является единственным продуктом реакции. Однако в модельных системах, содержащих сильный восстановитель, по-видимому, происходит восстановительное расщепление связи  $Mn-C$  в циклическом промежуточном соединении (А) и образование пероксидного комплекса (В или В'). Дальнейшие превращения этого комплекса должны зависеть от степени замещения при атоме углерода, связанном с пероксидной группой. Восстановление боргидридом натрия связи  $O-O$  в комплексе с третичным атомом углерода (В) приводит к третичному спирту (Г) и ТФП- $MnOH$ , вступающему в новый каталитический цикл. Пероксидный комплекс со вторичным атомом углерода (В') способен, с одной стороны, восстанавливаться под действием  $NaBH_4$  до вторичного спирта (Г') и ТФП- $MnOH$ , а с другой — диспропорционировать в кетон (Д) и ТФП- $MnOH$ . Альтернативный путь образования вторичных спиртов — восстановление кетона (Д) боргидридом натрия.

Последовательность разрыва связей  $Mn-C$  и  $O-O$  в циклическом промежуточном соединении (А) не имеет значения, так как в обоих случаях в качестве первичных продуктов, не содержащих марганца, образуются кетон (Д) и спирты (Г и Г').

Хотя данный механизм пока только предположителен, следует подчеркнуть, что все его стадии имеют разумные аналогии. Так, известные реакции диспропорционирования вторичных пероксидов в карбонильные соединения (В') $\rightarrow$ (Д) и восстановления  $M-C$ -связей боргидридом (А) $\rightarrow$ (В) [123, 124].

Анализ продуктов окисления олефинов под действием модельных каталитических систем (табл. 1) позволяет заключить, что модельные системы, содержащие более мягкие восстановители, например аскорбат натрия, по своему действию, по-видимому, ближе к природным цитохромам Р-450 — в их присутствии происходит диспропорционирование промежуточного комплекса (А) с образованием эпоксисоединений по реакции (А) $\rightarrow$ (Б).

Окисление третичных олефинов, в частности, стероидов *D*-андрост-5-ен-3 $\beta$ -ола и *D*-холест-5-ен-3 $\beta$ -ола под действием  $O_2$ —ТФП- $MnCl$ — $NaBH_4$  приводит к монопродукту (соответствующему третичному спирту) по реакции (В) $\rightarrow$ (Г), так как образование кетона в данном случае невозможно. Высокая реакционная способность стероидов в этой реакции связана, по-видимому, не только с повышенной нуклеофильностью двойной связи за счет заместителей, но и с пониженной энергией  $C=C$ -связи за счет напряженности молекулярной структуры стероидов. Это облегчает образование циклического промежуточного комплекса (А), т. е. уменьшает активационный барьер реакции.

Можно предположить, что окисление насыщенных углеводородов под действием металлопорфириновых каталитических систем происходит через промежуточное образование гидропероксидного соединения, которое затем разрушается и превращается в спирт или кетон. Возможно, данный механизм ответствен и за образование продуктов аллильного окисления циклогексена под действием системы  $O_2$ —ТФП- $MnCl$ — $NaBH_4$ .

В заключение этого раздела следует подчеркнуть, что приведенные выше механизмы позволяют рассматривать реакцию селективного окисления углеводородов молекулярным кислородом в присутствии цитохромов Р-450 и синтетических металлопорфиринов как частный случай реакций, которые ускорятся в присутствии комплексов переходных металлов и характеризуются внедрением молекулы координированного субстрата в связь металл — нуклеофил (к таким реакциям относятся полимеризация, гидрогенизация, гидроформилирование и другие [125]).

### III. ОКИСЛЕНИЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИОДОЗОСОЕДИНЕНИЙ

Металлопорфирины катализируют реакции окисления углеводов иодозобензолом [126—134] без участия восстановителей (табл. 2). Как видно из приведенных результатов, каталитическое действие Mn-порфиринов и Fe- и Cr-порфиринов различно. Отличие проявляется в первую очередь в составе продуктов реакции. Обычно Fe- и Cr-порфирины катализируют селективное эпоксицирование олефинов и гидроксильрование насыщенных и ароматических углеводов. Исключение составляет циклогексен, который на Fe-порфиринах окисляется преимущественно в эпоксид (75—95%) с образованием небольшого количества циклогексен-2-ола-1 (5—25%) [126, 127]; на ТФП-CrCl образуется в основном циклогексен-2-ол-1 (75%), в меньшем количестве циклогексен-2-он-1 (21%) и только 4% эпоксициклогексана [128]. В то же время Mn-порфирины катализируют нестереоспецифическое эпоксицирование стильбена [130] и окисление насыщенных и ароматических углеводов [127, 130, 131, 133] с образованием широкого набора продуктов, причем при проведении реакции в хлорированных растворителях образуются и хлорсодержащие продукты. Другое различие в действии Mn-порфиринов и Fe- и Cr-порфиринов касается стереоспецифичности реакции эпоксицирования олефинов. При эпоксицировании *цис*-стильбена на ТФП-FeCl и ТФП-CrCl [126, 128, 129] образуется исключительно оксид *цис*-стильбена: *транс*-стильбен на ТФП-CrCl превращается только в *транс*-оксид (на ТФП-FeCl реакция не идет). В этой реакции Mn-порфириновые катализаторы [130] не проявляют стереоспецифичности — при окислении *цис*-стильбена образуется смесь *цис*- и *транс*-оксидов.

Приведенные выше данные позволяют заключить, что механизмы каталитического действия Mn-порфиринов и Fe- и Cr-порфиринов в реакции окисления углеводов иодозобензолом различны — Mn-порфирины катализируют радикальный процесс, а Fe- и Cr-порфирины действуют как переносчики атома кислорода. Гидроксильрующая и эпоксицирующая система иодозобензол — П-FeCl (или П-CrCl) представляет собой функциональную модель цитохромов P-450. Дополнительными доказательствами этому служат следующие факты: система ТФП-FeCl—PhIO эффективна в реакциях деалкилирования N,N-диметиланилина [135] и анизола [43, 136], которые характерны для цитохромов P-450 [43, 137, 138]; при гидроксильровании анизола под действием иодозобензола и ТФП-FeCl методом изотопной метки установлено перемещение атомов водорода [127] (см. уравнение (1)), свойственное реакциям гидроксильрования ароматических углеводов на цитохромах P-450 [104]; кроме того, иодозобензол успешно заменяет молекулярный кислород и восстановитель в реакциях окисления, катализируемых этими ферментами [44, 47].

В системах PhIO—П-MCl непосредственными переносчиками кислорода к окисляемому субстрату являются, видимо, оксокомплексы металлопорфиринов, содержащие металл в высокой степени окисления [126, 128—131, 139—144]. Показано, что при взаимодействии П-MCl с PhIO образуется иодобензол (в ИК-спектрах появляются полосы поглощения при 1018 и 999 см<sup>-1</sup> [128—129]) и оксокомплекс металлопорфирина (полоса поглощения при 1026 см<sup>-1</sup> соответствует колебаниям связи Cr=O [128], а при 1060 см<sup>-1</sup> — связи Mn=O [145]). Добавление к системе PhIO—ТФП-CrCl меченой воды H<sub>2</sub><sup>18</sup>O приводит к исчезновению в ИК-спектрах полосы при 1026 см<sup>-1</sup> и появлению полосы при 982 см<sup>-1</sup>, соответствующей колебанию связи Cr=<sup>18</sup>O. При введении норборнена образуется эпоксид, содержащий 94% <sup>18</sup>O. Специальными опытами показано, что PhIO не подвергается кислородному обмену с H<sub>2</sub><sup>18</sup>O в этих условиях.

Аналогичные результаты были получены на ТФП-MnCl [130] и ТМП-FeCl (где ТМП — тетраметилпорфиновый лиганд) [141]. Кроме того, известен надежный пример передачи атома кислорода окисляемому субстрату от оксометаллопорфирина. Это реакция окисления заме-

ТАБЛИЦА 2

Окисление углеводородов иодозобензолом в присутствии металлопорфиринов при 25° С  
в растворе  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Субстрат	Катализатор	Продукты	W, %	$\alpha$ , % *	Ссылки
Циклогексен	ТФП-FeCl	эпоксициклогексан циклогексен-2-ол-1	78 22	70 (430)**	[126]
Циклогексен	ТФП-FeCl	эпоксициклогексан циклогексен-2-ол-1	75 25	65 (650)	[127]
Циклогексен	ТФФП-FeCl	эпоксициклогексан циклогексен-2-ол-1	95 5	100 (1000)	[126]
Циклогексен	ТФП-CrCl	эпоксициклогексан циклогексен-2-ол-1 циклогексен-2-он-1	4 75 21	66	[128]
Циклооктен	ТФП-CrCl	эпоксициклооктан	100	28	[128]
Норборнен	ТФП-CrCl	эпоксид норборнена	100	99	[128]
Стирол	ТФП-CrCl	эпоксид стирола	100	65	[128]
Цис-Стильбен	ТФП-FeCl	эпоксид <i>цис</i> -стильбена	100	82	[126, 129]
<i>цис</i> -Стильбен	ТФП-CrCl	эпоксид <i>цис</i> -стильбена	100	23	[128, 129]
<i>цис</i> -Стильбен	ТФП-MnCl	эпоксид <i>цис</i> -стильбена эпоксид <i>транс</i> -стильбена	49 61	88	[130]
<i>цис</i> -Стильбен	T( <i>o</i> -CH <sub>3</sub> O- ФП-MnCl	эпоксид <i>цис</i> -стильбена эпоксид <i>транс</i> -стильбена	74 26	87	[130]
<i>транс</i> -Стильбен	ТФП-FeCl	эпоксид <i>транс</i> -стильбена	100	следы	[126, 129]
<i>транс</i> -Стильбен	ТФП-CrCl	эпоксид <i>транс</i> -стильбена	100	17	[128, 129]
<i>транс</i> -Стильбен	ТФП-MnCl	эпоксид <i>транс</i> -стильбена	100	53	[130]
Циклогексадиен-1,3	ТФП-FeCl	1,2-эпоксициклогексен-3	100	74	[126]
Циклогексан	ТФП-FeCl	циклогексанол	100	8	[126]
Циклогексан	ТФП-FeCl	циклогексанол	100	5 (50)	[127]
Циклогексан	ТФФП-FeCl	циклогексанол	100	71 (710)	[127]
Циклогексан	ТФП-MnCl	циклогексанол циклогексилхлорид	71 29	70	[130]
Циклогексан	ТФП-MnBr	циклогексанол циклогексанон циклогексилхлорид дициклогексил	65 8 25 2	40	[131]
Циклогексан ***	ТФП-FeCl	циклогексанол циклогексанон	91 9	26,5 (530)	[133]
Циклогексан ***	ТФП-MnCl	циклогексанол циклогексанон	91 9	33 (660)	[133]
Циклогексан ***	ТФП-CrCl	циклогексанол циклогексанон	50 50	8 (160)	[133]
Циклогексан ***	ТФП-CoCl	циклогексанол циклогексанон	77 23	6,5 (130)	[133]
<i>n</i> -Гептан ***	ТФП-FeCl	гептанол-2 гептанол-3 гептанол-4 гептанон-2 гептанон-3 гептанон-4	33 38 19 3 4 2	20 (400)	[133]
Адамантан	ТФП-FeCl	адамантанол-1 адамантанол-2	92 8	13	[126]
Адамантан	ТФП-MnCl	адамантанол-1 адамантанол-2 1-хлорадамантан 2-хлорадамантан	59 18 11 12	80	[130]
Норкаран	ТФП-MnCl	норкаранол-2 2-гидроксиметилноркаран 2-хорметилноркаран 2-хлороноркаран норкаранон-2	50 20 22 5 1	—	[130]
Анизол ****	ТФП-FeCl	<i>o</i> -метоксифенол <i>n</i> -метоксифенол фенол	10 50 40	2	[127]
Анизол ****	ТФФП-FeCl	<i>o</i> -метоксифенол	26	11,4	[127]

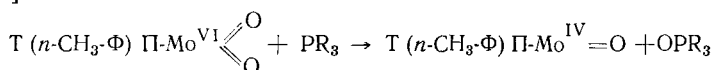
ТАБЛИЦА 2 (окончание)

Субстрат	Катализатор	Продукт	W, %	$\alpha$ , %	Ссылки
Анизол ****	ТФФП-FeCl	<i>n</i> -метоксифенол	70	11,4	[127]
		фенол	4		
Анизол ****	ТФП-MnCl	фенол	74		
		<i>n</i> -метоксифенол	1	16,1	[127]
		дифениловый эфир этиленгли- коля	25		

Обозначения: ТФФП-FeCl — Fe-тетра(пентафторофенил)порфинхлорид; Т (*o*-CH<sub>3</sub>O-Ф)П-MnCl — Mn-тетра(*o*-метоксифенил)порфинхлорид;  $\alpha$  — выход продуктов; W — распределение продуктов.

\* Выход в % относительно иодозобензола, в скобках — относительно катализатора (наш расчет по данным авторов); \*\* общий выход относительно циклогексена равен 2,2%; \*\*\* раствор в бензоле; \*\*\*\* без растворителя.

щенных фосфинов *цис*-диоксомолибден (VI)-тетра-*n*-толилпорфином [146, 147]:



Недавно было показано [148], что имидокомплекс Mn-порфирина осуществляет прямое окислительное аминирование олефинов, приводящее к азотсодержащему аналогу эпоксидов.

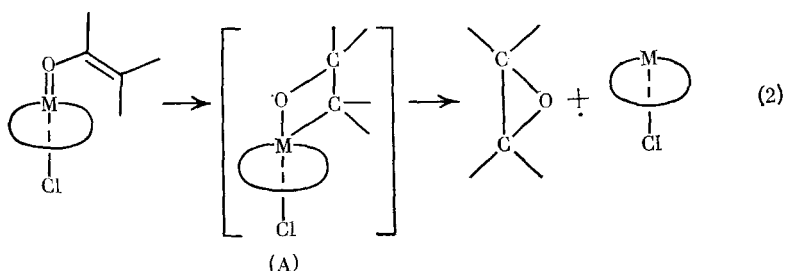
Оксокомплексы металлопорфиринов, образующиеся при взаимодействии П-MnCl с иодозобензолом в растворе хлористого метилена, были выделены при пониженных температурах; их строение и свойства охарактеризованы различными методами (ИК-, ЭПР-, ЯМР-, масс-спектрометрией и спектроскопией в видимой области, измерением магнитной восприимчивости [128—131, 140, 141, 149]. Оксокомплекс хрома стабилен при комнатной температуре в течение нескольких часов [129]. В твердом состоянии оксокомплекс марганца стабилен в течение нескольких дней при 25°С, но при растворении в ароматических и хлорированных углеводородах быстро восстанавливается с образованием П-Mn<sup>3+</sup>Cl [130, 131]. Растворы оксокомплексов железа не стабильны при комнатной температуре [140, 141].

Совокупность данных свидетельствует о том, что в оксокомплексы Cr и Mn входит пятизарядный ион металла: Cl(ТФП)Cr<sup>5+</sup>=O и Cl(ТФП)Mn<sup>5+</sup>=O. Однако авторы работы [145] предполагают, что при взаимодействии ТФП-MnOAc с иодозобензолом в растворе метанола образуется оксокомплекс четырехвалентного марганца ТФП-Mn<sup>4+</sup>=O. Исследование структуры оксокомплекса железа [141, 150] позволяет заключить, что он содержит четырехвалентное железо и катион-радикал порфиринового лиганда — Cl(ТМП)<sup>+</sup>Fe<sup>4+</sup>=O. Хотя данная структура и не объясняет всех наблюдаемых спектральных свойств, но она согласуется с результатами работы [151], свидетельствующими о том, что электрохимическое окисление ТФП-Fe<sup>4+</sup>(Cl)(OH) не затрагивает центральный ион металла, а происходит за счет порфиринового лиганда; при этом образуется (ТФП)<sup>+</sup>Fe<sup>4+</sup>(Cl)(OH). Такое поведение Fe-порфирина обусловлено тем, что, согласно теоретическим расчетам [152], энергии низших *d*-орбиталей иона железа и *a<sub>2u</sub>*-орбиталей ТФП-лиганда близки. Энергии *d*-орбиталей ионов Cr и Mn выше энергий *a<sub>2u</sub>*-орбиталей ТФП, поэтому окисление этих комплексов происходит с участием центрального иона металла. Следует отметить, что спектр оксокомплекса железа, полученного в работе [141], аналогичен спектру соединения I пероксидазы хрена.

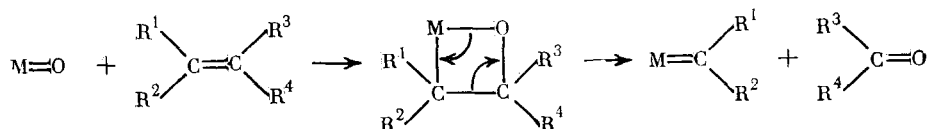
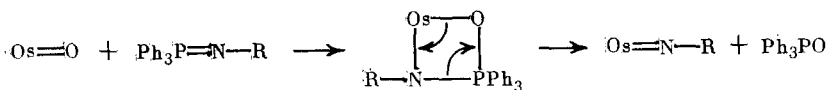
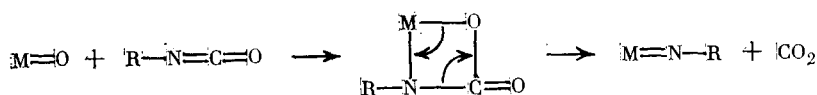
Механизмы передачи кислорода от оксокомплексов Mn-порфирина и Cr- и Fe-порфирина, по-видимому, различны. Окисляющая система PhIO—П-CrCl (или П-FeCl), помимо приведенных выше особенностей, характеризуется также высокой специфичностью реакции в отношении *цис*-олефинов, что указывает на большую роль стерических факторов. Так, система PhIO—IП-FeCl окисляет смесь *цис*- и *транс*-стильбена

с образованием только оксида *цис*-стильбена с 80%-ным выходом; *цис*-бутен-2 в 6 раз реакционноспособнее *транс*-бутена-2; *цис*, *транс*, *транс*-циклододекатриен дает смесь 2:1 *транс*- и *цис*-эпоксидов (т. е. оба типа связей имеют приблизительно одинаковую реакционную способность), в то время как при окислении этого соединения *m*-хлорнадбензойной кислотой образуется 98% *транс*-изомера [129]. Кроме того, данные работы [128] указывают на возрастание реакционной способности олефинов с повышением нуклеофильности двойной связи (скорость реакции увеличивается в ряду: стильбен < стирол < норборнен).

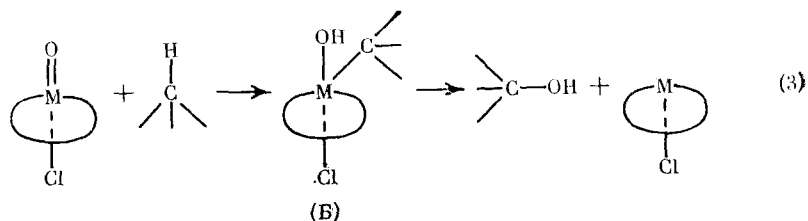
Учитывая все эти особенности, можно предположить следующий механизм передачи атома кислорода от оксокомплексов Cr- и Fe-порфиринов к олефинам. На первой стадии происходит координация молекулы олефина на центральном ионе металла оксокомплекса, после чего олефин внедряется в связь металл — кислород с образованием четырехчленного циклического промежуточного комплекса (А), который затем диспропорционирует на эпоксид и металлопорфирин, вступающий в новый каталитический цикл:



Образование четырехчленных переходных состояний предполагается в ряде реакций оксокомплексов металлов [102], в том числе с изоцианатами, фосфинимидами и олефинами:



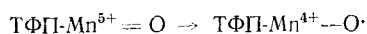
Механизм окисления насыщенных углеводородов оксокомплексами Fe- и Cr-порфиринов можно представить аналогичным образом. Гетеролитическое расщепление C—H-связи происходит одновременно с разрывом связи металл — кислород. Образовавшийся в результате реакции комплекс (Б) распадается далее на спирт и металлопорфирин:



Трудно объяснить выпадающие из общей картины закономерности реакции окисления циклогексена на Fe- и Cr-порфиринах с образованием, наряду с эпоксидом, спирта и даже кетона, причем на Fe- и Cr-порфиринах наблюдается разное соотношение продуктов (см. табл. 2). Возможно, происходит конкурентная активация двойной связи (реакция (2)) и аллильной C—H-связи (реакция (3)), причем вклады этих реакций существенно зависят от природы металла оксокомплекса.

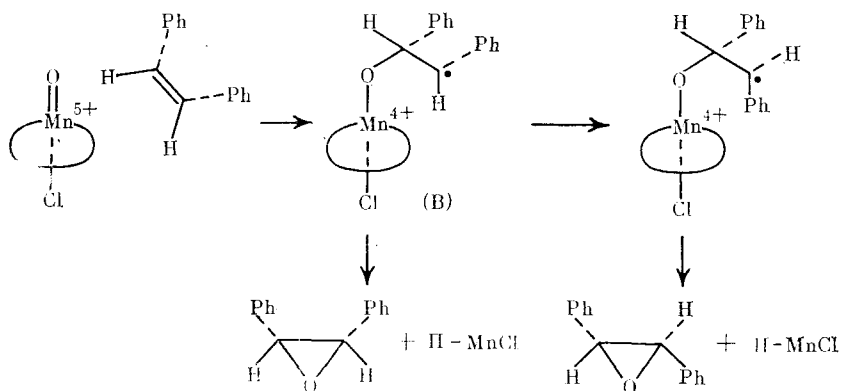
Согласно предложенным механизмам окисления олефинов и алканов оксокомплексами Fe- и Cr-порфиринов, образование переходных комплексов (А) и (Б) по реакциям (2) и (3) происходит без изменения степени окисления иона металла, но с разрывом двойной M=O-связи. Следовательно, для осуществления реакций (2) и (3) связь M=O в порфириновом комплексе должна быть достаточно лабильна по отношению к гетеролитическому расщеплению. Есть основания полагать, что M=O-связь в комплексе Cl(TФП)Mn=O более устойчива, чем в соответствующих комплексах Fe и Cr. Ион Mn<sup>5+</sup>, по-видимому, более электрофилен, чем ион Cr<sup>5+</sup>, так как радиус Mn<sup>5+</sup> должен быть, вероятно, меньше радиуса Cr<sup>5+</sup> (в связи с отсутствием данных о размерах этих ионов из-за их чрезвычайной нестабильности, приведем для сравнения радиусы ионов Mn<sup>3+</sup> и Cr<sup>3+</sup>, которые равны соответственно 0,62 и 0,64 Å или 0,68 и 0,71 Å [153]. Следовательно, связь Mn<sup>5+</sup>=O должна быть прочнее связи Cr<sup>5+</sup>=O. Это подтверждают и ИК-спектроскопические данные для соответствующих оксопорфириновых комплексов марганца и хрома. Более высокая частота поглощения, соответствующая колебаниям Mn=O-группы ( $\nu=1060\text{ см}^{-1}$  [143]) по сравнению с Cr=O-группой ( $\nu=1026\text{ см}^{-1}$  [126, 127]) указывает на то, что связь Mn=O прочнее и короче. Ион четырехвалентного железа, присутствующий в комплексе Cl(TФП)<sup>+</sup>Fe<sup>4+</sup>=O, менее электрофилен, чем ион пятивалентного марганца, поэтому связь Fe<sup>4+</sup>=O менее прочна, чем связь Mn<sup>5+</sup>=O. Хотя отсутствуют ИК-спектроскопические данные для частоты колебаний связи Fe<sup>IV</sup>=O, на основании большей активности Cl(TФП)<sup>+</sup>Fe<sup>IV</sup>=O по сравнению с Cl(TФП)Cr<sup>V</sup>=O в реакции эпексидирования олефинов (см. табл. 2) можно полагать, что связь Fe<sup>IV</sup>=O лабильнее связи Cr<sup>V</sup>=O.

В ряду Cr<sup>5+</sup>, Mn<sup>5+</sup>, Fe<sup>4+</sup> лучшим окислителем должен быть ион марганца, на что указывают расчетные значения потенциалов ионизации (для процесса M<sup>4+</sup>—e→M<sup>5+</sup> получены следующие значения потенциалов ионизации: 76 В для M=Mn и 73 В для M=Cr; 56 В — для процесса Fe<sup>3+</sup>—e→Fe<sup>4+</sup> [154] (величины окислительно-восстановительных потенциалов соответствующих порфириновых комплексов не определены). Это позволяет предположить, что возможно восстановление пятивалентного марганца в оксокомплексе, приводящее к частице радикального характера. Условно это можно представить таким образом:

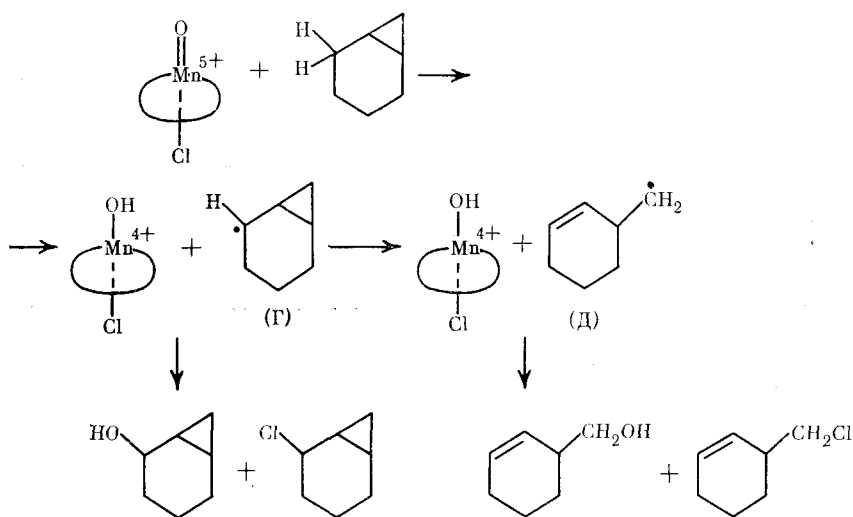


По-видимому, эти отличительные свойства оксокомплекса Mn-порфирина и определяют радикальный механизм передачи атома кислорода окисляемому субстрату, для которого характерно изменение степени окисления марганца при образовании переходного комплекса.

Происходящий при взаимодействии с (Cl)ТФП-Mn=O гомолитический разрыв двойной связи олефина приводит к радикальному промежуточному соединению (В), свободное вращение вокруг C—C-связи в котором, по-видимому, и обуславливает образование смеси *цис*- и *транс*-изомерных продуктов при окислении *цис*-стильбена [130].



При взаимодействии с насыщенными углеводородами оксокомплекс Мп-порфирина, по-видимому, отщепляет от них подвижный атом водорода. Ниже приведена предполагаемая схема реакций для норкарана [130]:



Образовавшийся норкаранильный свободный радикал (Г) далее может отщепить один из аксиальных лигандов от комплекса ТФП-Мп(Сl) (ОН) или атом хлора от хлорированного растворителя, а также перегруппироваться в радикал (Д). Превращения радикала (Г) по нескольким направлениям и определяют широкий набор продуктов реакции.

Как видно из изложенного выше, специфичность действия металлопорфиринов в реакции окисления углеводородов иодозобензолом существенно зависит от их строения, и, в частности, от природы центрального иона металла: так, если Fe- и Сг-порфирины катализируют селективное окисление, то Мп-порфирин инициирует радикальный процесс.

#### IV. РЕАКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ГИПОХЛОРИТОМ НАТРИЯ

Металлопорфирины являются также эффективными катализаторами окисления органических соединений гипохлоритом натрия в несмешивающихся растворителях в присутствии переносчика фазы [155—158] (табл. 3). Применение порфиринового катализатора в комбинации с агентом переноса фазы дает высокий синергический эффект. Как видно из табл. 4, в отсутствие одного из компонентов каталитической системы скорость реакции окисления бензилового спирта значительно снижается. Функция переносчика фазы состоит в транспортировке окисляющего

Окисление органических субстратов гипохлоритом натрия на металлспорфириновых катализаторах в несмешивающихся растворителях в присутствии переносчика фазы при 25°C

Субстрат	Катализатор	Растворитель	Переносчик фазы	τ, мин	Продукты	W, %	α, %*	Ссылки
Стирол	ТФП-MnOAc	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O = 2:1	БМДАХ	180	оксид стирола другие продукты	45 55	80 (3200)**	[156]
Стирол***	ТФП-MnOAc	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O = 1:2	БМДАХ	30	оксид стирола другие продукты	80 20	100 (16 000)**	[158]
Стирол	ТФП-FeCl	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O = 2:1	БМДАХ	180	оксид стирола другие продукты	6 94	33 (1340)**	[156]
Стирол	ТФП-CoBr	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O = 2:1	БМДАХ	180	оксид стирола другие продукты	11 89	53 (2120)**	[156]
Циклогексен	ТФП-MnOAc	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O = 2:1	БМДАХ	180	эпоксидциклогексан другие продукты	21 79	70 (2800)**	[156]
Циклогексен****	ТФП-MnOAc	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O = 1:2	БМДАХ	240	эпоксидциклогексан другие продукты	85 15	95 (15 200)**	[158]
Циклогексан	ТФП-MnCl	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O = 3:2	ТОМАХ	20	циклогексанон циклогексилхлорид	5 95	80 (1155)	[155]
Адамантан	ТФП-MnCl	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O = 3:2	ТОМАХ	200	1-хлорадамантан адамантанол-1 2-хлорадамантан адамантанол-2 адамантанон-2	47 17 21 11 4	20 (430)**	[155]
Бензиловый спирт	ТФП-MnCl	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O = 3:2	ТОМАХ	5	бензальдегид	—	94 (150)	[155]
Дибензиловый эфир	ТФП-MnCl	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O = 3:2	ТОМАХ	1	бензальдегид	—	85 (189)	[155]
Бензилизопропиловый эфир	ТФП-MnCl	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O = 3:2	ТОМАХ	1	бензальдегид	—	79 (239)	[155]

Обозначения: БМДАХ — бензилдиметилтетрадециламмонийхлорид; ТОМАХ — триоктилметиламмонийхлорид.

\* Выход относительно окисляемого субстрата; в скобках — выход относительно катализатора; \*\* выход относительно катализатора рассчитан нами по данным авторов, \*\*\* с добавкой пиридина, \*\*\*\* с добавкой 4-метилпиридина.

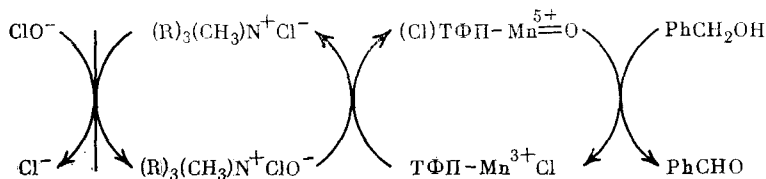


Константы скорости реакции окисления бензилового спирта в несмешивающихся растворителях ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{H}_2\text{O} = 3:2$ ) при комнатной температуре [155]

Окисляющая система	$10^3 \cdot d [\text{PhCHO}]/dt$ , моль/л·мин	$k$
$\text{NaClO}^*$	1,5	0,0083 л/моль·мин
$\text{NaClO} + \text{ТОМАХ}$	4,5	0,930 л <sup>2</sup> /моль <sup>2</sup> ·мин
$\text{NaClO} + \text{ТФП-МпCl}$	4,4	1,460 л <sup>2</sup> /моль <sup>2</sup> ·мин
$\text{NaClO} + \text{ТОМАХ} + \text{ТФП-МпCl}$	65	375 л <sup>3</sup> /моль <sup>3</sup> ·мин

\*  $3,6 \cdot 10^{-4}$  моля  $\text{NaClO}$  в смеси 3 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и 2 мл водного раствора щелочи (рН 12,8).

иона  $\text{ClO}^-$  из водной фазы в органическую, содержащую окисляемый субстрат [155], где и происходит каталитический процесс:



Данная окисляющая система очень эффективна в реакции окисления спиртов и простых эфиров в соответствующие альдегиды. Окисление насыщенных углеводов и олефинов происходит довольно быстро; например, на ТФП-МпОАс степень конверсии стирола составляет 68% за 1 ч [156], причем образуется оксид и другие продукты (табл. 3).

Механизм реакции окисления с участием гипохлорита натрия до настоящего времени не исследован. Можно, однако предположить, что процесс протекает через промежуточное образование оксокомплекса металлопорфирина. Так, в работе [145] показано, что при взаимодействии ТФП-МпОАс с  $\text{NaClO}$  образуется соединение, спектр которого аналогичен спектру продукта реакции ТФП-МпОАс с  $\text{PhIO}$ . Кроме того, наличие в продуктах окисления насыщенных углеводов на системе ТФП-МпCl— $\text{NaClO}$  хлорированных алканов [155], а также полное подавление реакции в присутствии радикального ингибитора 2,6-ди-*трет*-бутил-*n*-крезола [155], свидетельствуют о радикальном механизме реакции. Подобный механизм характерен и для системы ТФП-МпCl— $\text{PhIO}$ , что позволяет предположить одинаковую природу активной частицы в обеих системах.

## V. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОЛЕФИНОВ С ГИДРОПЕРОКСИДАМИ И НАДКИСЛОТАМИ

Реакции окисления под действием гидропероксидных соединений и надкислот в присутствии металлопорфиринов и металлофталоцианинов [133, 136, 141, 159—168] (табл. 5—7) протекают, по-видимому, с участием активных частиц иной природы, чем в случае иодозосоединений и гипохлорита натрия. На это указывает, в частности, зависимость распределения продуктов окисления от природы окислителя (табл. 7). Кроме того, согласно [141], при взаимодействии тетраметилпорфинатожеlezохлорида ( $\text{TMPP-FeCl}$ ) с надбензойной кислотой и иодобензолом образуются соединения разной природы, проявляющие разную реакционную способность в реакции эпоксицирования олефинов.

При селективном эпоксицировании циклогексена, *цис*- и *транс*-гексена-2 и изопрена гидропероксидом третичного бутанола на катализаторе  $\text{Cl}(\text{ТФП})\text{Mo}^V=\text{O}$  к концу индукционного периода методом спектроскопии в видимой области в системе был обнаружен комплекс, которому приписана структура (*трет*-Bu—O—O) (ТФП)Mo=O [159].

ТАБЛИЦА 5

Селективность эпексидирования олефинов гидропероксидами и надкислотами на различных металлопорфириновых и металлофталоцианиновых катализаторах

Олефин	Катализатор	Окислитель	W <sub>э</sub> , %	Ссылки
Циклогексен	(Py) (Cl) (ТФП) Mo = O	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COOH*	68	[159]
Циклогексен	(CH <sub>3</sub> O) (ТФП) Mo = O	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COOH*	84	[159]
Циклогексен	ТФП-MoO <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COOH*	85	[159]
Циклогексен	Фц-MoO <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COOH	>90	[160]
Октен-1	Фц-MoO <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COOH	>90	[160]
Циклогексен	T (n-CH <sub>3</sub> O-Ф) П-FeCl	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> COOH	<1	[161]
Циклогексен	T (n-CH <sub>3</sub> O-Ф) П-FeCl	(m-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )CO <sub>2</sub> H	<1	[161]
Циклогексен	T (n-CH <sub>3</sub> O-Ф) П-FeCl	(n-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )CO <sub>2</sub> H	<1	[161]

Обозначения. Фц — фталцианиновый лиганд; W<sub>э</sub> — содержание эпоксида в продуктах.

\* В бензоле при 80° С.

ТАБЛИЦА 6

Зависимость распределения продуктов окисления циклогексана от природы окислителя (катализатор — тетрапараметоксифенилпорфинатожелезохлорид) [161]

Окислитель	Распределение продуктов, %		
	эпоксициклогексан	циклогексен-2-он-1	циклогексен-2-ол-1
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	1	18	81
(m-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )CO <sub>2</sub> H	1	59	40
(n-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )CO <sub>2</sub> H	1	51	49
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> IO	20	12	67

ТАБЛИЦА 7

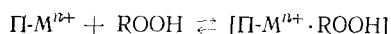
Зависимость распределения продуктов окисления циклогексана от природы окислителя

Катализатор	Окислитель	Распределение продуктов, %		Общий выход, %	Ссылки
		циклогексанол	циклогексанон		
ТФП-FeCl	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	66,5	33,5	32	[162]
ТФП-FeCl	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	67	33	60	[162]
ТФП-MnCl	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	67,5	32,5	37	[133]
ТФП-CoCl	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	66,5	33,5	60	[133]
ТФП-CrCl	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	72	28	46	[133]
ТФП-FeCl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> IO	92	8	13	[162]
ТФП-MnCl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> IO	91	9	33	[133]
ТФП-CrCl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> IO	50	50	8	[133]
ТФП-CoCl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> IO	77	23	6,5	[133]

\* Относительно окислителя.

Недавно было высказано предположение, что реакции переноса кислорода от пероксидных соединений к окисляемому субстрату, катализируемые цитохромами P-450, протекают через образование комплекса цитохрома с пероксидным соединением [169—171].

Все это позволяет предположить, что первой стадией окисления углеводородов под действием гидропероксидов и надкислот в присутствии металлопорфиринов и металлофталоцианинов является образование комплекса катализатора с окислителем:

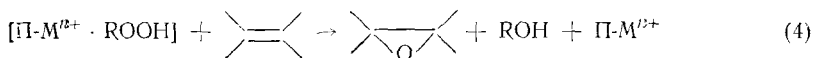


Подобные комплексы описаны в литературе — это комплексы тетра(*n*-метоксифенил)порфинатожелезохлорида (T(*n*-CH<sub>3</sub>O-Ф)П-FeCl) с гидропероксидом кумола и замещенными надбензойными кислотами [161]; T(*n*-X-Ф)П-Co (X=OCH<sub>3</sub>, H, Cl) с гидропероксидами 1,2,3,4-тетрагидро-

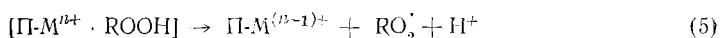
1-нафтила, 1-метил-1-фенилэтила и *трет*-бутила [172]; тетраметилпорфинатомарганецхлорида с *м*-хлоронадбензойной кислотой [173]: ФЦ-Си с гидропероксидом кумола [174]. В последнем случае предполагается, что ион меди не принимает непосредственного участия в образовании комплекса, а комплексобразование происходит за счет фталоцианинового лиганда [175].

Порфириновые и фталоцианиновые комплексы молибдена проявляют высокую селективность и стереоспецифичность в реакции эпоксицирования олефинов гидропероксидами [159, 160] (табл. 5): при эпоксицировании *цис*- и *транс*-гексена-2 гидропероксидом третичного бутила на  $\text{Cl}(\text{ТФП})\text{Mo}=\text{O}$  образуется соответственно 97 и 99% *цис*- и *транс*-2,3-эпоксидов [159]; при этом скорость эпоксицирования зависит от природы олефина и возрастает с увеличением нуклеофильности двойной связи [160]. В присутствии же Fe-порфириновых катализаторов окисление олефинов гидропероксидами и надкислотами приводит к преимущественному образованию продуктов аллильного окисления — ненасыщенных спиртов и кетонов, а содержание эпоксидов составляет менее 1% [161] (табл. 6).

По-видимому, образовавшийся в реакционной системе комплекс металлпорфирина или металлофталоцианина с гидропероксидным соединением превращается по двум направлениям. С одной стороны, он может эпоксицировать олефин по гетеролитическому механизму (степень окисления центрального иона металла не изменяется):



С другой стороны, может происходить гомолитический распад гидропероксида в соответствии со следующим окислительно-восстановительным процессом:



и затем окисление олефина по радикальному механизму.

Следует отметить, что в реакциях окисления органических субстратов гидропероксидами и надкислотами, катализируемых цитохромами P-450, наряду с гетеролитическим, предполагается и гомолитический путь окисления [40, 45, 115, 176—179].

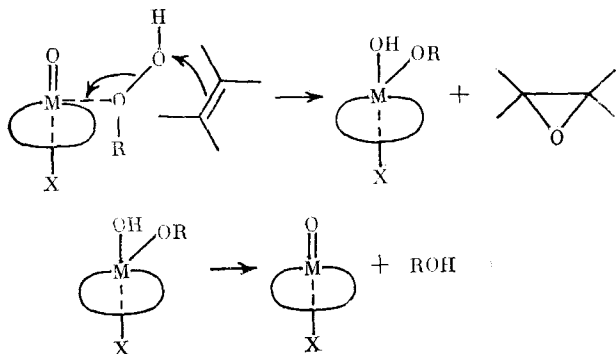
Селективность эпоксицирования олефинов определяется относительным вкладом двух конкурирующих реакций (4) и (5). Соотношение lyonсовской кислотности и окислительной способности центрального иона металла обуславливает его преимущественное участие в той или другой реакции. Чем более выражены у иона металла кислотные свойства, тем большую активность он будет проявлять в реакции гетеролитического эпоксицирования (4), а чем выше его окислительно-восстановительный потенциал, тем эффективнее он действует в реакции (5). Электроноакцепторные заместители в порфириновом кольце катализатора и электроноакцепторные *транс*-лиганды должны усиливать кислотные свойства центрального иона металла и, следовательно, повышать активность катализатора в реакции (4).

Высокая селективность эпоксицирования олефинов на оксомолибденовых комплексах порфиринов и фталоцианина по сравнению с Fe-порфириновыми комплексами (табл. 5) связана, видимо, с тем, что ион  $\text{Mo}^{5+}$ , соединенный с акцепторной оксо-группой, обладает значительно большей lyonсовской кислотностью, чем трехвалентное железо (согласно теоретическим расчетам [180], эффективный заряд иона железа в ТФП-FeCl равен +0,27).

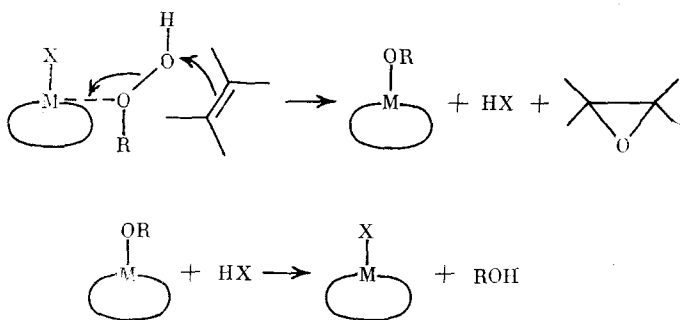
Оксомолибденпорфирины и оксомолибденфталоцианины катализируют также и радикальное окисление олефинов гидропероксидными соединениями; на это указывает тот факт, что селективность эпоксицирования не равна 100% (табл. 5). Этот факт согласуется с достаточно высокой окисляющей способностью катализатора — для  $(\text{ОН})(\text{ТФП})\text{Mo}=\text{O}$  в ДМФА получено значение  $E_{1/2}(\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}^{4+}) = +0,11$  В относительно

насыщенного каломельного электрода [181] (для ТФП-FeCl в тех же условиях  $E_{1/2}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = -19 \text{ В}$  [181]). Fe-Порфирины катализируют преимущественно гомолитическое расщепление пероксидной связи (реакция (5)) и практически не активны в реакции эпексидирования (4).

По аналогии с механизмом действия окисно-молибденовых и окиснованадиевых катализаторов [160, 182—185], механизм передачи пероксидного кислорода от комплекса П-М·ROOH к олефину можно представить следующим образом. Функция катализатора заключается в смещении электронной плотности от пероксидных атомов кислорода, что усиливает электрофильность гидропероксида и таким образом активирует его в отношении электрофильной атаки на двойную связь олефина.



Оксо-группа катализатора выполняет роль внутримолекулярного акцептора протона. В отсутствие группы  $\text{M}=\text{O}$  эту роль, по-видимому, выполняет аксиальный лиганд.

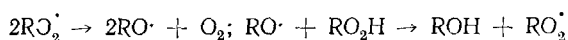


Координация олефина на ионе металла каталитического центра, видимо, не происходит. Реакционная способность олефинов, имеющих объемные заместители, определяется главным образом стерическими факторами, а не нуклеофильностью двойной связи. Так, при эпексидировании изопрена гидропероксидом третичного бутила на (Cl)(ТФП)Mo=O образуются 3-метил-3,4-эпоксибутен-1 и 2-метил-3,4-эпоксибутен-1 в соотношении 0,7:1,0, в то время как при использовании в качестве катализатора Mo(CO)<sub>6</sub> это соотношение равно 4:1 [159]. Подобные стерические эффекты отмечены в реакции окисления фосфинов под действием ТФП-MoO<sub>2</sub>: показано, что константа скорости чувствительна не к электронодонорным свойствам заместителей R в молекуле PR<sub>3</sub>, а к их размеру [146].

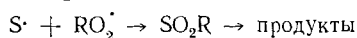
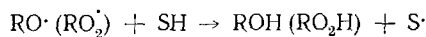
По кинетическим данным [160], реакции эпексидирования циклогексена и октена-1 гидропероксидом третичного бутила на Фц-MoO<sub>2</sub> в метилциклогексане имеют первый порядок по гидропероксиду, олефину и катализатору, т. е. в системе осуществляется преимущественно эпексидирование в соответствии с реакцией (4). По-видимому, наряду с тем, что Фц-MoO<sub>2</sub> проявляет слабую активность в реакции (5), происходит

ингибирование гомолитического распада гидропероксида олефином и растворителем.

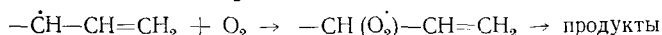
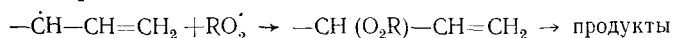
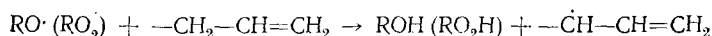
После образования первичного радикала по реакции (5) процесс разрушения гидропероксида идет по такой схеме:



В присутствии растворителя SH, содержащего активные C—H-связи, или олефина происходит обрыв кинетической цепи распада гидропероксида [160]:

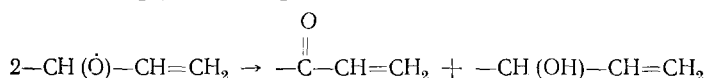
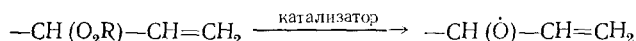


или



Действительно, скорость разложения гидропероксида третичного бутила в бензоле и хлорбензоле в 8 раз выше, чем в циклогексане и метилциклогексане [160].

Образование продуктов аллильного окисления олефинов, характерное для катализаторов, активных в реакции гомолитического распада гидропероксидов (5), можно представить следующим образом:



Известно, что надкислоты эффективно эпоксируют ненасыщенные углеводороды [186, 187]. Так, селективность эпоксидирования циклогексана *m*-хлоро- и *n*-нитронадбензойными кислотами по стехиометрической реакции очень высока и составляет 82—92% (табл. 8). Введение в систему Fe-порфиринового катализатора резко изменяет состав продуктов окисления и снижает содержание эпоксида в них до 1%. Это связано с тем, что активное разложение надкислот по реакции (5) в присутствии T(ОСН<sub>3</sub>-Ф)P-FeCl подавляет реакцию эпоксидирования.

По данным работ [133, 162], ТФП-FeCl, ТФП-CoCl и ТФП-RhI эффективно катализируют окисление циклогексана гидропероксидом кумола с образованием циклогексанола и циклогексанона в соотношении 2:1. Меньшую активность проявляют в этой реакции (CO)(Py)·(ТФП)Os, ТФП-CrCl и ТФП-MnCl, а Cu<sup>II</sup>-, Ni<sup>II</sup>-, Zn<sup>II</sup>-, Mg<sup>II</sup>-ТФП, ТФП-V<sup>IV</sup>=O и ТФП-Ti<sup>IV</sup>=O неактивны (табл. 9). Обнаружено, что Fe-порфирины катализируют окисление *n*-гептана гидропероксидом кумола [133] с образованием спиртов и кетонов. Можно предположить, что в данных системах происходит гомолитический распад гидропероксида по реакции (5) с последующим вовлечением в радикальный процесс циклогексана и *n*-гептана. На это указывает ряд факторов — быстрое разложение гидропероксида кумола в начале реакции [162]; активность лишь тех катализаторов, центральный ион металла которых может изменять степень окисления, что необходимо для протекания реакции (5). Действительно, в окислительно-восстановительных циклах Cr-, Mn-, Fe-, Co-, Os-порфиринов участвует центральный ион металла, в то время как окисление-восстановление Cu-, Zn-, Mg-, TiO- и VO-порфиринов происходит за счет порфиринового кольца. В случае ТФП-Ni ион Ni<sup>2+</sup> и ТФП-лиганд окисляются при одном и том же потенциале (табл. 10); по данным [172], ТФП-Ni и ТФП-Cu не образуют комплексов с гидропероксидами. Кроме того, с предположением о гомолитическом распаде гидропероксида согласуется факт возрастания активности катализато-

ТАБЛИЦА 8

## Распределение продуктов окисления циклогексена под действием надкислот [161]

Катализатор	Окислитель	Выход*, %	Распределение продуктов, %		
			эпоксидный циклогексан	циклогексен-2-он-1	циклогексен-2-ол-1
—	( <i>m</i> -Cl—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )CO <sub>3</sub> H	63	92	3	4
—	( <i>n</i> -NO <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )CO <sub>3</sub> H	86	82	9	8
T( <i>n</i> -CH <sub>3</sub> O-Ф)П-FeCl	( <i>m</i> -Cl—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )CO <sub>3</sub> H	60	<1	59	40
T( <i>n</i> -CH <sub>3</sub> O-Ф)П-FeCl	( <i>n</i> -NO <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )CO <sub>3</sub> H	56	<1	51	49

\* Относительно окислителя.

ТАБЛИЦА 9

## Выход\* (%) продуктов окисления циклогексана под действием гидропероксида кумола [162]

Катализатор	ТФП-CoCl	ТФП-FeCl	ТФП-MnCl	ТФП-Os(CO)(Py)
Циклогексанол	45	40	1	5
Циклогексанон	23	20	0,5	2,5

\* Относительно гидропероксида.

ТАБЛИЦА 10

Окислительно-восстановительные потенциалы металлопорфиринов ( $E_{1/2}$ , В)\* [181]

Соединение	Окисление кольца		Металл	Восстановление кольца	
	-2e	-e		+e	+2e
ТФП-CrCl	—	—	III/II-1,06	-1,69	-1,91
ТФП-MnCl	—	—	III/II-0,23	-1,52	—
ТФП-FeCl	—	1,4**	III/II-0,19	-1,61	—
ТФП-Co	1,26	1,06	II/III+0,32	-1,87	—
ТФП-Ni	1,40	1,10	II/III+1,04	-1,18	-1,75
ТФП-Cu	1,16	0,90	—	-1,20	-1,68
ТФП-Zn	1,03	0,71	—	—	-1,80
ТФП-Mg	0,86	0,54	—	-1,35	-1,80
ОЭП-Ti=O	1,32	1,03	—	-1,21	-1,69
ТФП-V=O	1,22	1,00	—	-0,94	-1,32
ОЭП-Os(CO)(Py)	—	—	II/III+0,48	—	—

\* Значения потенциалов относительно насыщенного каломельного электрода; восстановление — в ДМФА или ДМСО, окисление — в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> или бутиронитриле.

\*\* Необратимое окисление.

ров, содержащих ион трехвалентного металла, по мере увеличения их окисляющей способности: ТФП-MnCl < ТФП-FeCl < ТФП-CoCl (табл. 10).

Таким образом, механизм реакции окисления олефинов гидропероксидами определяется природой металлопорфиринового или металлофталонианинового катализатора — кислотные и окислительно-восстановительные свойства центрального иона металла ответственны за направленные реакции или по пути активации гидропероксида для электрофильной атаки олефина, или в сторону гомолитического распада гидропероксида и последующего свободнорадикального окисления олефина.

\* \*

\*

В заключение следует подчеркнуть, что присутствие в молекулах металлопорфиринов центрального иона металла в различной степени окисления, имеющего в *d*-оболочке электроны с неспаренными спинами, и плоского порфиринового лиганда с развитой системой  $\pi$ -сопряжения

определяют возможность разнообразного действия металлопорфиринов в реакциях окисления органических соединений молекулярным кислородом и кислородсодержащими окислителями: они могут катализировать процесс селективного окисления и инициировать свободнорадикальное окисление.

Поведение металлопорфиринов в реакциях окисления очень сильно зависит от их строения, т. е. от природы центрального иона металла и порфиринового лиганда. В частности, замена иона металла может в корне изменить механизм окисления органических субстратов кислородсодержащими соединениями.

Металлопорфирины, строго говоря, не являются истинными катализаторами селективного окисления органических соединений молекулярным кислородом, поскольку для регенерации катализатора и замыкания каталитического цикла необходим восстановитель.

Реакции эпоксидирования олефинов под действием иодозобензола, гипохлорита натрия, гидропероксидов и других доноров кислорода [188] в присутствии некоторых металлопорфиринов и фталоцианинов не требуют восстановителя и их можно считать действительно каталитическими.

Предложенные механизмы селективного окисления органических субстратов молекулярным кислородом и иодозобензолом предполагают образование пероксо- или соответственно оксокомплекса металлопорфирина, координацию окисляемого субстрата на ионе металла этого комплекса и последующее внедрение его в металл-пероксо- или металл-оксо-связь. Порфириновый лиганд, по-видимому, играет очень важную роль «буфера» электронов — стабилизирует переходные состояния каталитического комплекса.

Существенно, что природа восстановителя определяет состав продуктов окисления олефинов молекулярным кислородом. При использовании слабых восстанавливающих агентов образуются соответствующие эпоксидные производные. Сильные восстановители осуществляют восстановительное расщепление  $M-C$  и  $O-O$ -связей в циклическом промежуточном комплексе, что приводит к образованию насыщенных спиртов и кетонов.

С точки зрения решения проблемы создания новых каталитических систем для мягкого селективного окисления нам представляется перспективным исследовать процессы окисления органических соединений молекулярным кислородом в присутствии металлопорфиринов и восстановителей. При этом выбор подходящего восстанавливающего агента является принципиальным, так как определяет природу результирующего продукта окисления.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. The Porphyrins/Ed. by L. Lemberg, R. K. Morton. London: Pergamon Press, 1961.
2. Moser F. H., Thomas A. L. Phthalocyanine Compounds, New York: Reinhold, 1963.
3. Porphyrins and Metalloporphyrins./Ed. by K. M. Smith. Amsterdam: Elsevier, 1975.
4. The Chemical and Physical Behaviour of Porphyrin Compounds and Related Structures/Ed. by A. D. Adler. Ann. New York Acad. Sci., 1973, v. 206.
5. Березин Б. Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М.: Наука, 1978.
6. Porphyrin Chemistry Advances/Ed by F. R. Longo. Ann. Arbor: Ann Arbor Sci. Publ., 1979.
7. The Porphyrins, v. 1. Structure and Synthesis. Part A/Ed by D. Dolphin. New York: Acad. Press, 1978.
8. The Porphyrins, v. 2. Structure and Synthesis. Part B./Ed. by D. Dolphin. New York: Acad. Press, 1978.
9. The Porphyrins, v. 3. Physical Chemistry. Part A./Ed. by D. Dolphin. New York: Acad. Press, 1978.
10. The Porphyrins, v. 4. Physical Chemistry. Part B/Ed. by D. Dolphin. New York: Acad. Press, 1979.
11. The Porphyrins, v. 5. Physical Chemistry. Part C./Ed. by D. Dolphin. New York: Acad. Press, 1978.
12. The Porphyrins, v. 6. Biochemistry. Part A/Ed. by D. Dolphin. New York: Acad. Press, 1978.
13. The Porphyrins, v. 7. Biochemistry. Part B/Ed. by D. Dolphin. 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. Tamaru K. Catalysis Rev., 1970, v. 4, p. 161.
17. Hambright 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. Тарасевич М. Р., Радюшкина К. А. Катализ и электрокатализ металлопорфиринами. М.: Наука, 1982.
25. Ениколопан Н. С., Богданова К. А., Аскаров К. А. Успехи химии, 1983, т. 52, с. 20.
26. Богатский А. В., Жилина З. И. Успехи химии, 1982, т. 51, с. 1034.
27. Неорганическая биохимия/Под ред. Г. Эйхгорна. М.: Мир, 1978, т. 1, 2.
28. Second International Symposium on Oxidases and Related Oxidation Reduction Systems/Ed. by T. E. King, H. S. Mason, M. Morrison. New York: Acad. Press, 1971, v. 1, 2.
29. Orrenius S., Ernster L. In: Molecular Mechanism of O<sub>2</sub> Activation/Ed. by O. Hayaishi. New York: Acad. Press, 1974, p. 215.
30. Yamazaki J. Ibid., p. 535.
31. Gunsalus C., Mecks J. R., Lipscomb J. D., Debrunner P., Munch E. Ibid., p. 461.
32. Mohr P., Scheller F., Renneberg R., Kuhn M., Pommerening K. J. Molec. Catalysis, 1981, v. 13, p. 147.
33. Mohr P., Scheller F., Renneberg R., Strand G., Pommerening K. Ibid., 1981, v. 13, p. 165.
34. Colosimo A., Antonini E. Ibid., 1981, v. 13, p. 279.
35. Stevens E. D. J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 5087.
36. Joyner R. W., Veen J. A. R., Sachler W. M. H. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1982, v. 78, p. 1021.
37. Hricay E. G., Gustafsson J. A., Ingelman-Sundbergs M., Ernster L. Biochem. Biophys. Res. Commun., 1975, v. 66, p. 209.
38. Метелица Д. И., Киселев П. А., Киселева С. Н. Кинетика и катализ, 1980, т. 21, с. 1436.
39. Lichtenberger F., Nastainczyk W., Ullrich V. Biochem. Biophys. Res. Commun., 1976, v. 70, p. 939.
40. White R. E., Sligar S. G., Coon M. J. J. Biol. Chem., 1980, v. 255, p. 11108.
41. Метелица Д. И. Успехи химии, 1981, т. 50, с. 2019.
42. Hricay E. G., O'Brien P. J. Arch. Biochem. Biophys., 1972, v. 153, p. 420.
43. Griffin B. W., March C., Yasukochi Y., Masters B. S. S. Ibid., 1980, v. 205, p. 543.
44. Nordblom G. D., White R. E., Coon M. J. Arch. Biochem. Biophys., 1976, v. 175, p. 524.
45. White R. E., Coon M. J. Ann. Rev. Biochem., 1980, v. 49, p. 315.
46. Ullrich V. Topics Curr. Chem., 1979, v. 83, p. 68.
47. Smith J. R. L., Sleath P. R. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1982, p. 621.
48. Соловьева А. Б., Каракозова Е. И., Богданова К. А., Мельникова В. И., Кармилова Л. В., Никифоров Г. А., Пивницкий К. К., Ениколопан Н. С. Докл. АН СССР, 1983, т. 269, с. 160.
49. Соловьева А. Б., Мельникова В. И., Пивницкий К. К., Каракозова Е. И., Богданова К. А., Кармилова Л. В., Никифоров Г. А., Ениколопан Н. С. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1983, с. 2327.
50. Борисенкова С. А., Ерохин А. С., Руденко А. П. Вестник МГУ, сер. 2. Химия, 1975, т. 16, с. 472.
51. Борисенкова С. А., Руденко А. П. Там же, 1976, т. 17, с. 3.
52. Борисенкова С. А., Новиков В. А., Руденко А. П., Ступин С. А. Там же, 1976, т. 17, с. 729.
53. Новиков В. А., Склянкин А. А., Борисенкова С. А., Величко В. Н. В кн.: Химическая кинетика и катализ/Под ред. В. А. Тулупова. М.: Наука, 1979, с. 166.
54. Kothari V. M., Tazuma J. J. J. Catalysis, 1976, v. 41, p. 180.
55. Jochsberger T., Auerbach A., Indictor N. J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 1976, v. 14, p. 1083.
56. Apostol I., Haber J., Mlodnicka T., Poltowicz J. J. Molec. Catalysis, 1982, v. 14, p. 197.
57. Хенкин А. М., Штейман А. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, с. 1668.
58. Соловьева А. Б., Каракозова Е. И., Кармилова Л. В., Тимашев С. Ф. Там же, 1984, с. 2445.
59. Ениколопан Н. С., Смирнов Б. Р., Богданова Е. А., Аскаров К. А. Тезисы докл. XIV. Всесоюз. Чураевского совещания по химии комплексных соединений. Иваново, 1981, ч. 1, с. 12.
60. Виноградова Е. К., Аскаров К. А., Быстрицкая Е. В., Симонова Л. Я., Цой Г. Г., Смирнов Б. Р. Там же, с. 102.
61. Аскаров К. А., Быстрицкая Е. В., Кармилова Л. В., Ташматова Р. В., Цой Г. Г., Симонова Л. Я., Онищенко В. А. Тезисы докл. III Всесоюз. конф. по химии и биохимии порфиринов. Самарканд, 1982, с. 11.
62. Быстрицкая Е. В., Аскаров К. А., Ташматова Р. В., Кармилова Л. В., Смирнов Б. Р. Там же, с. 22.



63. Ташматова Р. В., Аскаров К. А., Быстрицкая Е. В., Гинзбург С. Ф., Кармилова Л. В., Смирнов Б. Р. Там же, с. 66.
64. Соловьева А. Б., Каракозова Е. И., Богданова К. А., Кармилова Л. В., Никифоров Г. А., Ениколопан Н. С. Там же, с. 65.
65. Карапетян Т. Д., Манукян Ш. М., Ордян М. Б., Ениколопан Н. С. Там же, с. 264.
66. Ениколопан Н. С., Мошквина Р. И., Никиша Л. В., Поляк С. С., Промыслова В. В., Соколова Н. А., Шерле А. И., Эпштейн В. Р. Там же, с. 31.
67. Ахмадулина А. Г., Кочеткова Р. П., Шпилевская А. И., Хрущева И. К., Калачева В. В., Мазгаров А. М., Эппель С. А., Альянов М. И. Там же, с. 13.
68. Храпов В. В. Там же, с. 254.
69. Хенкин А. М., Штейман А. А. Там же, с. 252.
70. Тимашев С. Ф. Там же, с. 67.
71. Копылова В. Д., Астанина А. И., Портных Н. В., Трофимова М. С., Имшеник В. К., Суздалев И. П. Там же, с. 40.
72. Борисенкова С. А., Давиденко Н. Е. Там же, с. 19.
73. Астанина А. Н., Карпов В. В., Руденко А. П. Там же, с. 12.
74. Ананьева Т. А., Титова Г. Ф., Альянов М. И. Там же, с. 9.
75. Алиева М. И., Потанов Г. П., Крупенский В. И. Там же, с. 7.
76. Diamond S. E., Mares F., Szalkiewicz A., Muccigrosso D. A., Solar J. P. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 4266.
77. Mansuy D., Fontecave M., Bartoli J.-F. Chem. Commun., 1983, p. 253.
78. Андрианова Т. И., Шерле А. И., Поморцева К. И., Берлин А. А. Кинетика и катализ. 1981, т. 22, с. 781.
79. Sakurai H., Ishizu K. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 4960.
80. Mansuy D., Battioni P., Mahy J. P. Ibid., 1982, v. 104, p. 4487.
81. Nishinada A., Ohara H., Tomita H., Matsuura T. Tetrahedron Letters, 1983, v. 24, p. 213.
82. Mochida I., Suetsugu K., Fujitsu H., Takeshita K. Chem. Letters, 1983, p. 177.
83. Battioni P., Mahy J. P., Gillet G., Mansuy D. J. Amer. Chem. Soc., 1983, v. 105, p. 1399.
84. Aoyama Y., Watanabe T., Onda H. Tetrahedron Letters, 1983, v. 24, p. 1183.
85. Weerarthna S., Hronec M., Malik L., Veselý V. React. Kinet. Catal. Letters, 1983, v. 22, p. 7.
86. Быстрицкая Е. В., Аскаров К. А., Ташматова Р. В., Кармилова Л. В., Смирнов Б. Р., Ениколопан Н. С. Докл. АН СССР, 1983, т. 270, с. 902.
87. Ercolani G., Gardini G., Pennesi G., Possi G. Chem. Commun., 1983, p. 549.
88. Skorobogaty A., Smith T. D. J. Molec. Catalysis, 1982, v. 16, p. 131.
89. Schutten J. H., Beelen T. P. M. Ibid., 1980, v. 10, p. 85.
90. Tezuka M., Sekiguchi O., Ohkatsu Y., Osa T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1976, v. 49, p. 2765.
91. Stynes H. C., Ibers J. A. J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 5125.
92. Yamamoto K., Kwan T. J. Catalysis, 1970, v. 18, p. 354.
93. Yamamoto K., Kwan T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1972, v. 45, p. 664.
94. Walker F. A. J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 1154.
95. Wayland B. B., Minkiewicz J. V., Abol-Elmageed M. E. Ibid., 1974, v. 96, p. 2795.
96. Kozuka M., Nakamoto K. Ibid., 1981, v. 103, p. 2162.
97. Jones R. D., Summerville D. A., Basolo F. Chem. Rev., 1979, v. 79, p. 139.
98. Wayland B. B., Newman A. R. In: Porphyrin Chemistry Advances/Ed. by F. R. Longo. Ann. Arbor: Ann. Arbor Sci. Publ., 1979, p. 245.
99. Hoffman B. M., Weschler C. J., Basolo F. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 5473.
100. Hansen L. K., Hoffman B. M. Ibid., 1980, v. 102, p. 4602.
101. Tatsumi K., Tsutsui M. J. Molec. Catalysis, 1981, v. 13, p. 117.
102. Mimoun H. In: Chemical and Physical Aspects of Catalytic Oxidation/Ed. by J. L. Portefaix, F. Figueras. Lyon: C. N. R. S., 1980, p. 15.
103. Guroff G., Daly J. W., Jerina D. M., Benson J., Whitcop B., Udenfriend S. Science, 1967, v. 158, p. 1524.
104. Jerina D. M., Daly J. W. Ibid., 1974, v. 185, p. 573.
105. Tabushi I., Koga N. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 6456.
106. Perreé-Fauvet M., Gaudemer A. Chem. Commun., 1981, p. 874.
107. Tabushi I., Yazaki A. J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 7371.
108. Белова В. С., Никонова Л. А., Райхман Л. М., Борукаева М. Р. Докл. АН СССР, 1972, т. 204, с. 897.
109. Adams P. A., Berman M. C., Baldwin D. A. Chem. Commun., 1979, p. 856.
110. Mayo F. R. Acc. Chem. Rev., 1968, v. 1, p. 193.
111. Caspi E., Shapiro S., Piper J. Chem. Commun., 1981, p. 1196.
112. Ullrich V. Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1972, v. 11, p. 701.
113. Symposium on Biological Hydroxylation Mechanisms/Ed. by G. S. Boyd, R. M. S. Smellie. London — New York: Acad. Press., 1972.
114. Halliwell B. In: Superoxide and Superoxide Dismutases/Ed. by A. M. Michelson, J. M. McCord, I. Fridovich. London — New York — San Francisco, 1977, p. 335.
115. Метелица Д. И. Успехи химии, 1982, т. 51, с. 1818.
116. Holland H. L. Chem. Soc. Rev., 1982, v. 11, p. 371.
117. Pudzianowski A. T., Loew G. H. J. Molec. Catalysis, 1982, v. 17, p. 1.
118. Ullrich V. Ibid., 1980, v. 7, p. 159.
119. Gunsalus I. C., Pederson T. C., Sliger C. G. Ann. Rev. Biochem., 1975, v. 44, p. 377.
120. Groves J. T., Clusky G. A., White R. E., Coon M. J. Biochem. Biophys. Res. Commun., 1978, v. 81, p. 154.

121. Hager L. P., Donbek D. H., Silverstein R. M., Hargir J. H., Martin J. C. J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 4364.
122. Groves J. T., Van der Puy M. Ibid., 1976, v. 98, p. 5290.
123. Карножицкий В. Органические перекиси. М.: Изд-во иностр. лит., 1961, с. 131.
124. Реутов О. А., Белецкая И. П., Соколов В. И. Механизмы реакций металлоорганических соединений. М.: Химия, 1972, с. 301.
125. Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С. Координация и катализ. Москва: Мир, 1980.
126. Groves J. T., Nemo T. E., Myers R. S. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 1032.
127. Chang C. K., Ebina F. Chem. Commun., 1981, p. 778.
128. Groves J. T., Kruper W. J. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 10, p. 7613.
129. Groves J. T., Kruper W. J., Nemo T. E., Myers R. S. J. Molec. Catalysis, 1980, v. 7, p. 169.
130. Groves J. T., Krupper W. J., Haushalter R. C. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 6375.
131. Hill C. L., Schardt B. C. Ibid., 1980, v. 102, p. 6374.
132. Brelow R., Gellman S. H. Chem. Commun., 1982, p. 1400.
133. Mansuy D., Bartoli J. T., Momento M. Tetrahedron Letters, 1982, v. 23, p. 2781.
134. Ando W., Tajima R., Takata T. Ibid., 1982, v. 23, p. 1685.
135. Shannon P., Bruice T. C. J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 4580.
136. Mansuy D., Dansette P. M., Pecquet F., Chottard J.-C. Biochem. Biophys. Res. Commun., 1980, v. 96, p. 433.
137. Biological Oxidation of Nitrogen/Ed. by J. W. Gorrod. Amsterdam—New York—Oxford: Elsevier; North-Holland Biomedical Press, 1978.
138. Shomo T., Todo T., Oshino N. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 2639.
139. Schardt B. C., Hollander F. J., Hill C. L. Ibid., 1982, v. 104, p. 3964.
140. Chang C. K., Kuo M.-S. Ibid., 1979, v. 101, p. 3413.
141. Groves J. T., Haushalter R. C., Nakamura M., Nemo T. E., Evans B. J. Ibid., 1981, v. 103, p. 2884.
142. Smegal J. A., Hill C. J. Ibid., 1983, v. 105, p. 2920.
143. Smegal J. A., Schardt B. C., Hill C. L. Ibid., 1983, v. 105, p. 3510.
144. Smegal J. A., Hill C. L. Ibid., 1983, v. 105, p. 3515.
145. Willner I., Otvos J. W., Calvin M. Chem. Commun., 1980, p. 964.
146. Ledon H., Bonnet M. J. Molec. Catalysis, 1980, v. 7, p. 309.
147. Ledon H., Bonnet M., Lallemand J. Y. Chem. Commun., 1979, p. 702.
148. Groves J. T., Takahashi T. J. Amer. Chem. Soc., 1983, v. 105, p. 2073.
149. Groves J. T., Haushalter R. C. Chem. Commun., 1981, p. 1165.
150. Lamar G. N., Ropp J. S., Latos-Grazynski L., Balch A. L., Johnson R. B., Smith K. M., Parish D. W., Cheng R.-J. J. Amer. Chem. Soc., 1983, v. 105, p. 782.
151. Felton R. H., Owen G. S., Dolphin D., Forman A., Borg D. C., Fajer J. Ann. New York Acad. Sci., 1973, v. 206, p. 504.
152. Gouterman M., Hanson L. K., Uhalil G.-E., Lenstra W. R. J. Chem. Phys., 1975, v. 62, p. 2343.
153. Физико-химические свойства элементов/Под ред. Г. В. Самсонова. Киев: Наукова Думка, 1965, с. 84.
154. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. Москва: Химия, 1971, с. 23.
155. Tabushi I., Koga N. Tetrahedron Letters, 1979, p. 3681.
156. Guilmet E., Meanier B. Ibid., 1980, v. 21, p. 4449.
157. Tabushi I., Koga N. Ibid., 1978, p. 5017.
158. Guilmet E., Meanier B. Ibid., 1982, v. 23, p. 2449.
159. Ledon H. J., Durbut P., Varescon F. J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 3601.
160. Sheldon R. A. Rec. trav. chim. Pays-Bas, 1973, v. 92, p. 253.
161. Gold A., Ivey W., Bowen M. Chem. Commun., 1981, p. 293.
162. Mansuy D., Bartoli J.-F., Chottard J.-C., Lange M. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1980, v. 19, p. 909.
163. Shimidzu T., Iyoda T., Kanda N. Chem. Commun., 1981, p. 1206.
164. Dix T. A., Marnett D. J. J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 6744.
165. Sobczak J., Ziolkowski J. J. Molec. Catalysis, 1981, v. 13, p. 11.
166. Oae S., Watanabe Y., Fujimori K. Tetrahedron Letters, 1982, v. 23, p. 1189.
167. Beskova G. G., Sokolovski V. D., Shilova N. B., Semikolenov V. A. React. Kinet. Catal. Letters, 1981, v. 18, p. 277.
168. Beskova G. G., Sokolovskii V. D., Shilova N. B., Semikolenov V. A. Ibid., 1981, v. 18, p. 289.
169. Coon M. J., Blake R. C., Oprian D. D., Ballo D. P. Acta Biol. Med. Ger., 1979, v. 38, p. 449.
170. Blake R. C., Coon M. J. J. Biol. Chem., 1980, v. 255, p. 4100.
171. Capdevila J., Estabrook R. D., Prough R. A. Arch. Biochem. Biophys., 1980, v. 200, p. 186.
172. Yamada T., Kamiya Y. Bull. Chem. Soc. Japan, 1980, v. 53, p. 1077.
173. Groves J. T., Watanabe Y., McMurry T. J. J. Amer. Chem. Soc., 1983, v. 105, p. 4489.
174. Минков А. И., Кейер Н. П., Ануфриенко В. Ф. Кинетика и катализ, 1967, т. 8, с. 387.
175. Березин Б. Д., Шляпова Л. Н. Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1971, т. 14, с. 1665.
176. Blake R. C., Coon M. J. J. Biol. Chem., 1981, v. 256, p. 12127.
177. Ахрем А. А., Еремин А. Н., Усачов С. А., Метелица Д. И. Биофизика, 1980, т. 25, с. 75.

- 178. *Watanabe Y., Numata T., Iyanagi T., Oae S.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1981, v. 54, p. 1163.
- 179. *Watanabe Y., Iyanagi T., Oae S.* Tetrahedron Letters, 1980, v. 21, p. 3685.
- 180. *Lerner M., Goulerman M., Kabayashi H.* Theor. Chim. Acta, 1966, B. 6, S. 363.
- 181. *Felton R.-H.* In: The Porphyrins, v. 5. Physical Chemistry. Part C./Ed. by D. Dolphin. New York: Acad. Press, 1978, p. 53.
- 182. *Sheldon R. A., Van Doorn J. A.* J. Catalysis, 1973, v. 31, p. 427.
- 183. *Chong A. O., Sharpless K. B.* J. Org. Chem., 1977, v. 42, p. 1587.
- 184. *Arzoumanian H.* In: Chemical and Physical Aspects of Catalytic Oxidation/Ed. by J. L. Portefaix, F. Figueras. Lyon: C. N. R. S., 1980, p. 131.
- 185. *Parshall G. W.* Homogeneous Catalysis: The Applications and Chemistry of Catalysis by Soluble Transition Metal Complexes. New York: John Wiley and Sons, 1980, p. 115.
- 186. *Shine H. J., Hunt G. E.* J. Amer. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 2434.
- 187. *Swern D.* Organic Peroxides. New York — London — Sydney — Toronto: Wiley — Intersci., 1971, v. 2, p. 355.
- 188. *Nee M. W., Bruice T. C.* J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 6123.

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