

УДК 541.49, 542.97

© 1990 г.

## КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ С МАКРОЦИКЛАМИ В КАТАЛИЗЕ

*Яцимирский К. Б.*

Рассмотрены реакции, катализируемые комплексами металлов с синтетическими макроциклическими лигандами и, в частности, реакции гидролиза сложных эфиров, пептидов и других субстратов. Многие макроциклические координационные соединения переходных металлов являются активными катализаторами реакций, протекающих на электродах (электрокатализ). Описан катализ макроциклическими соединениями переходных металлов реакций окисления различных органических веществ молекулярным кислородом и другими окислителями, в частности кислородными соединениями галогенов. Приведены примеры фотокатализа с участием макроциклических комплексов переходных металлов в качестве катализаторов. Рассмотрены некоторые особенности электронного строения комплексов переходных металлов с макроциклическими лигандами, намечены пути дальнейшего развития катализа с использованием таких соединений.

Библиография — 90 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|  |      |
|--|------|
| I. Введение  | 1960 |
| II. Особенности комплексов металлов с макроциклами, важные для катализа                | 1961 |
| III. Катализ гидролитических реакций макроциклическими комплексами металлов            | 1964 |
| IV. Электрокаталитические реакции с участием макроциклических комплексов металлов      | 1965 |
| V. Реакции окисления кислородом, катализируемые макроциклическими комплексами металлов | 1967 |
| VI. Другие реакции, катализируемые макроциклическими комплексами металлов              | 1968 |
| VII. Заключение  | 1969 |

## I. ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на то, что первые систематические исследования синтеза и свойств комплексов металлов с макроциклическими соединениями были осуществлены лишь в шестидесятых годах, число описанных соединений такого рода в настоящее время составляет несколько тысяч. Работы по синтезу и физико-химическим характеристикам макроциклических комплексных соединений обобщены в ряде монографий [1–4].

Каталитическому ускорению различных реакций макроциклическими соединениями посвящено сравнительно немного работ, однако их количество резко возросло именно в последнее десятилетие. Здесь проявляется общая закономерность: после открытия и изучения нового класса химических соединений начинает интенсивно развиваться их применение. Так было, например, с комплексами и комплексонатами металлов, находящими теперь широкое применение в различных областях народного хозяйства.

Следует отметить, что еще в семидесятых годах интенсивно изучались каталитические реакции с участием таких природных макроциклических соединений как порфирины и их своеобразные аналоги фталоцианины. Поскольку этому вопросу посвящен ряд монографий и обзоров [5–7], реакции, катализируемые металлопорфиринами и металло-

фталоцианинами, в настоящем обзоре, как правило, рассматриваться не будут. Не рассматривается также весьма специфическая область так называемого межфазного катализа, при котором макроциклические соединения (главным образом краун-эфиры) выполняют роль переносчика реакционноспособного вещества из одной фазы в другую (подробно см. [2]).

## II. ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ С МАКРОЦИКЛАМИ, ВАЖНЫЕ ДЛЯ КАТАЛИЗА

Сольватированные (в частном случае гидратированные) ионы металлов могут участвовать во многих каталитических процессах и сами по себе, тем не менее вхождение иона металла в полость макроцикла весьма существенно изменяет его свойства. Ион металла в макроциклическом окружении, прежде всего, оказывается полностью или частично десольватированным (дегидратированным). При частичной десольватации появляется возможность довольно легкой замены оставшихся молекул растворителя на ионы или молекулы субстрата каталитической реакции. В этом случае ион металла может выступать в качестве кислотного центра («кислоты Льюиса») и катализировать такие гетеролитические реакции, как гидролиз, сольволиз и т. п. Здесь можно видеть известную аналогию с такими гидролитическими ферментами как карбоксипептидаза и карбоангидраза, содержащими в активном центре ион цинка, окруженной донорными атомами кислорода карбоновых кислот или азота имидазольных групп. В роли кислотных центров могут выступать ионы цинка, меди, кобальта (II и III) и многих других металлов, характеризующихся выраженной склонностью к присоединению нуклеофильных частиц.

Донорные атомы макроциклического лиганда, координированные определенным образом вокруг центрального атома металла, создают поле лигандов, характеризующееся определенной «силой», выражаемой, например, спектрохимическим параметром  $10 Dq$  в октаэдрическом комплексе. Довольно часто несколько донорных атомов лиганда располагаются примерно в одной экваториальной плоскости, оставляя относительно свободными для молекул или ионов субстрата аксиальные положения, в связи с чем можно говорить об аксиальной координации молекулы или иона субстрата.

Возможность такой координации определяется электронной структурой центрального иона. Так, например, в случае низкоспиновых комплексов никеля (II) аксиальная координация субстрата затруднена из-за наличия пары электронов на аксиально ориентированной  $d_{z^2}$ -орбитали, и наоборот, в комплексах с вакантной  $d_{z^2}$ -орбиталью аксиальная координация частицы субстрата по  $\sigma$ -типу вполне возможна (низкоспиновые макроциклические комплексы железа (II), кобальта (III) и др.). Большую роль в образовании промежуточных соединений субстрата с макроциклическим комплексом может играть возникновение дативной  $\pi$ -связи по схеме  $LM(II) \rightarrow S$ .

Окислительно-восстановительный потенциал пары  $M(n+1)L/M(n)L$  зависит от природы донорных атомов и других характеристик макроциклического лиганда  $L$  [8]. Величина редокс-потенциала определяется потенциалом простых сольватированных ионов  $M(n+1)$  и  $M(n)$  и отношением констант устойчивости комплексов  $M(n)L$  и  $M(n+1)L$ . Чем больше это отношение (обозначим его  $\eta$ ), тем выше редокс-потенциал данной пары комплексов и наоборот.

Среди факторов, определяющих величину  $\eta$ , можно назвать следующие.

1. Природа донорных атомов в макроцикле: наибольшее  $\eta$  характерно для лигандов с атомами тиоэфирной серы, наименьшее для лигандов с эфирным кислородом, промежуточное значение имеют лиганды с донорными атомами аминного азота.

2. Заряд лигандов: с увеличением отрицательного заряда  $L$  отношение  $\eta$  уменьшается.

3. Размер полости макроцикла: с увеличением размера полости увеличивается  $\eta$ .

4. Возможность образования дативных  $\pi$ -связей от металла к макроциклу приводит, как правило, к увеличению  $\eta$ .

Кроме этих факторов необходимо учитывать изменение спинового состояния при окислении — восстановлении комплекса, различие в действии поля лигандов на ионы  $M(n)$  и  $M(n+1)$ , наличие алкильных заместителей в макроцикле, изменение симметрии поля при переходе от  $M(n)L$  к  $M(n+1)L$  и др.

Подбором макроциклического окружения можно регулировать редокс-потенциал пары  $M(n+1)L/M(n)L$ , служащей катализатором окислительно-восстановительного процесса на определенной его стадии.

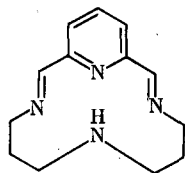
Выше была отмечена возможность аксиальной координации нуклеофильной молекулы при наличии экваториального лиганда и вакантной орбитали  $d_z^2$ . Если эта орбиталь занята парой электронов, соответствующий макроциклический комплекс сам превращается в нуклеофильный реагент, способный присоединять протон, карбокатионы (например,  $CH_3^+$ ) и другие «электрофилы». Такому присоединению не должен препятствовать высокий положительный заряд комплекса, и поэтому в качестве нуклеофилов выступают обычно низкозаряженные макроциклические комплексы кобальта (I) и никеля (I), имеющие на  $d_z^2$ -орбитали неподеленную пару электронов.

При заполнении наполовину  $d_z^2$ -орбитали, ориентированной перпендикулярно к плоскости  $xy$ , в которой находятся донорные атомы макроциклического лиганда, и нахождении 6 электронов на орбиталях  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  и  $d_{xy}$  (конфигурация  $d^7$ ), возникают своеобразные неорганические свободнорадикальные частицы ( $Co(II)L$ ,  $Ni(III)L$ ), способные реагировать со свободными радикалами или генерировать их при гомологическом разрыве связи в органической молекуле.

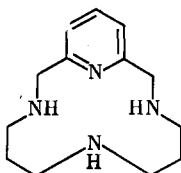
Рассмотренные здесь особенности макроциклических комплексов ионов металлов позволяют не только объяснить механизм ряда каталитических процессов, но и предвидеть новые. Еще более широкие возможности для предвидения каталитических реакций с участием макроциклических комплексов открывает глубокий анализ процессов в ферментативном катализе [9] и построение на этой основе соответствующих моделей активных центров ферментов [10, 11].

Использование аналогии между активными центрами металлоферментов и ионом металла с его ближайшим окружением в комплексе  $ML$ , где  $L$  — макроциклический лиганд, позволило найти много каталитически активных соединений. В частности, используя металлопорфирины в качестве аналогов гемов и металлокорринов, удалось создать многочисленные каталитические процессы, в которых используются металлопорфирины и металлофталоцианины [5, 6].

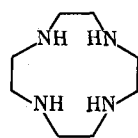
Несмотря на то, что в настоящее время известно несколько тысяч макроциклических соединений, в каталитических реакциях используются комплексы с весьма ограниченным числом лигандов (несколько десятков). В дальнейшем изложении при рассмотрении лигандов мы будем пользоваться структурными формулами и соответствующей нумерацией лигандов:



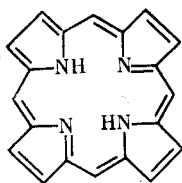
L1 (CR)



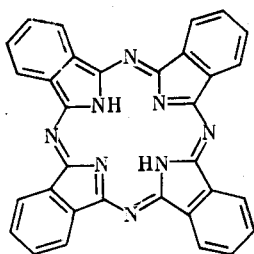
L2 (CRH)



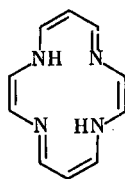
L3 (cyclen, циклен)



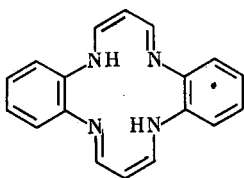
L4 ( $H_2\Pi$ )



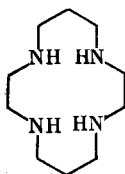
L5 ( $H_2Pc$ )



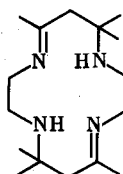
L6 ( $H_2TAA$ )



L6 ( $H_2DBTAA$ )

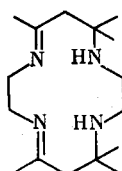


L8 (cyclam, циклам)

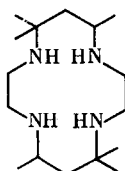


L9 (td)

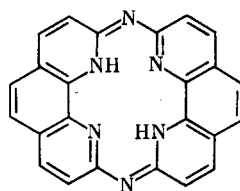
7



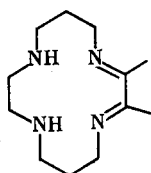
L10 (cd)



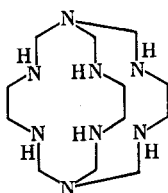
L11 (teta)



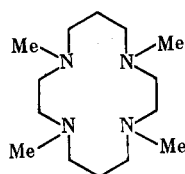
$H_2L12$



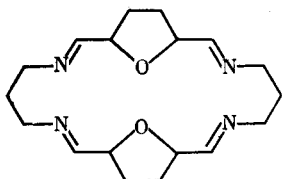
L13



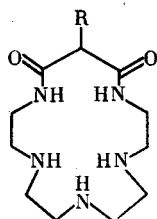
L14 (sep)



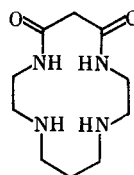
L15 (TMC)



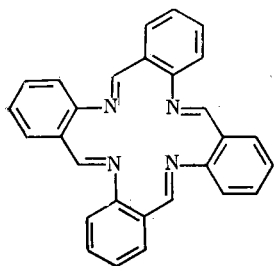
L16



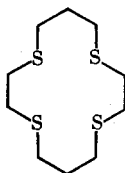
$H_2L17$



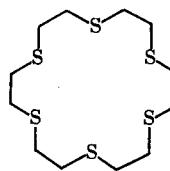
$H_2L18$



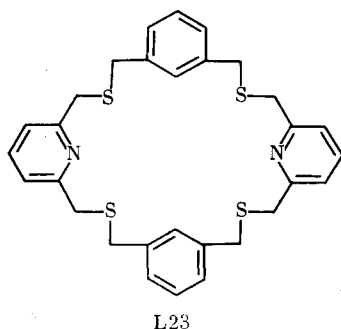
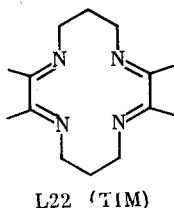
L19 (TAAB)



L20 ([12]ан $S_4$ )



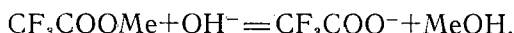
L21 ([18]ан $S_6$ )



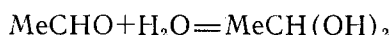
Наряду с этим будут использованы условные сокращенные обозначения многих лигандов, широко применяющиеся в отечественной и зарубежной научной литературе. Не изображенные здесь лиганды будем называть по номенклатуре Мелсона-Буша [1, 3], которая получила широкое распространение в отечественной и зарубежной литературе.

### III. КАТАЛИЗ ГИДРОЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМИ КОМПЛЕКСАМИ МЕТАЛЛОВ

Многие гидролитические реакции (гидролиз пептидов, сложных эфиров и др.) катализируются цинксодержащими ферментами (например, карбоксипептидазой). В активных центрах таких ферментов находится ион цинка, связанный с донорными атомами азота имидазольных групп гистидина или донорными атомами кислорода карбоксильных групп остатков глутаминовой кислоты. В качестве модели этого активного центра можно рассматривать комплекс  $Zn(CR)^{2+}$  или  $ZnL1$  [12], который ускоряет в 6 раз реакцию гидролиза метилового эфира трифторуксусной кислоты по схеме

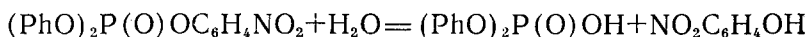


Ускорение объясняется образованием связи гидроксид-иона с ионом цинка в макроциклическом комплексе, в результате чего  $OH^-$  приобретает способность присоединяться к углеродному атому сложноэфирной группировки. Этот же комплекс  $Zn(CR)^{2+}$  катализирует реакцию гидратации ацетальдегида

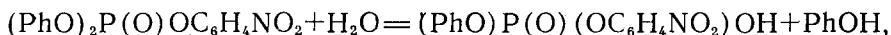


и аналогичную реакцию гидратации  $CO_2$ , катализируемую карбоангидразой [13]. Замещение цинка на медь (II) в комплексе  $M(CR)^{2+}$ , в отличие от карбоангидразы, увеличивает его каталитическую активность. Каталитическая активность  $M(CR)^{2+}$  [13] обусловлена тем, что он обеспечивает присоединение к атому углерода в  $CO_2$  или  $MeCHO$  при значениях pH, близких к физиологическим, координированного металлом гидроксид-иона. Концентрация же свободных гидроксид-ионов в указанных условиях очень низка.

Комплексы  $Zn(CR)^{2+}$  катализируют также реакции гидролиза ряда фосфорных эфиров, что может иметь практическое значение как способ обезвреживания токсических веществ [14]. Описаны каталитические реакции



и



которые протекают в смеси воды с ацетонитрилом. Предполагаемый механизм этих реакций аналогичен описанному выше.

Подобные гидролитические реакции катализируются не только комплексами  $Zn(CR)^{2+}$ , но и  $Zn(cyclen)^{2+}$  ( $cyclen = L3$ ) [15]. При этом  $Zn(cyclen)^{2+}$  даже более эффективен, чем  $Zn(CR)^{2+}$ , при гидролизе эфира  $(NO_2)_2C_6H_3OP(X)(O)OEt$  (где  $X = Me$  или  $OEt$ ).

Макроциклический комплекс цинка  $\text{Zn}([\text{15}] \text{ ан } \text{N}_4)^{2+}$  катализирует реакцию гидролиза 4-нитрофенилацетата [16].

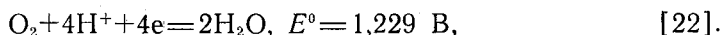
Комплекс кобальта (III)  $[\text{Co}(\text{cyslen})(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$  ускоряет гидролиз АТФ с образованием АДФ и фосфата [17]. Особенно ярко каталитическая активность этого комплекса проявляется при pH 8,6 (ускорение в 117 раз); при pH 8,0 отношение констант скоростей каталитической и некаталитической реакций составляет 13,2, а при pH 7,0 — всего 2,2.

Комплексы кобальта (II) с хиральным макроциклом, содержащим скелет  $\text{cyslen}'\text{a}$ , предложено использовать для селективного гидролиза определенных N-концевых групп пептидов и конверсии L-аланина [18].

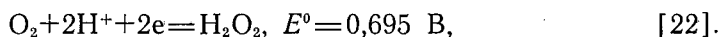
#### IV. ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ

Известно большое число работ, посвященных применению макроциклических соединений в электрокатализе. Наиболее ранние исследования относятся к использованию металлопорфиринов и металлофталоцианинов для восстановления молекулярного кислорода на катоде топливного элемента [19]. Обзоры работ по этому вопросу содержатся в ряде монографий [5, 6, 20] и в статье [21].

Восстановление молекулярного кислорода на катоде топливного элемента описывается суммарным уравнением



Однако процесс может осложняться промежуточными реакциями и, в частности, реакцией восстановления кислорода до пероксида водорода, характеризующейся более низким редокс-потенциалом



Возможны и другие промежуточные реакции на пути восстановления  $\text{O}_2$  до  $\text{H}_2\text{O}$ . Поэтому необходим катализ указанной суммарной реакции и ее отдельных стадий. В качестве катализаторов выступают соли МРС и замещенных порфиринов (МП) и в особенности соединениями кобальта (II) и железа (II) и (III). По-видимому, это связано с легкостью образования супероксид-анион-радикалов  $\text{O}_2^{\cdot -}$  на указанных комплексах и последующего его превращения в  $\text{H}_2\text{O}_2$ . В дальнейшем было обнаружено, что каталитическую активность проявляют также соли тетраазааннуленов (МТАА и МДВТАА) [23, 24], причем эти соединения даже более активны, чем соли порфирина и фталоцианина. Возможно, соли порфиринов, фталоцианина и тетраазааннуленов осуществляют также каталазную функцию, т. е. ускоряют превращение  $\text{H}_2\text{O}_2$  в  $\text{H}_2\text{O}$  и исходный  $\text{O}_2$ .

При исследовании солей кобальта с различными замещенными тетраазааннуленами [25] было показано, что наличие в них различных алкильных заместителей существенно не сказывается на электрокаталитической активности  $\text{CoТАА}$ .

В качестве катализаторов электрохимического восстановления кислорода были изучены также другие соли кобальта с тетраазамакроциклическими лигандами ( $\text{Co}(\text{cyclam})^{3+}$ ,  $\text{Co}(\text{td})^{2+}$ ), образующие с кислородом промежуточные биядерные комплексы [26]. Катализатором электрохимического восстановления молекулярного кислорода оказался также комплекс кобальта с гексаазамакроциклическим лигандом L12 [27].

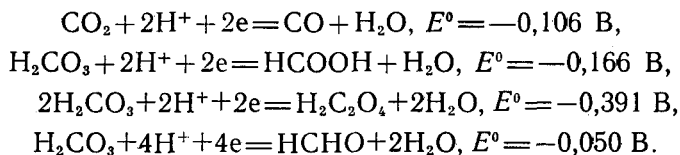
Углеродные электроды, модифицированные солями кобальта и железа с природными и синтетическими полиазамакроциклическими лигандами, при пиролизе (600–800°С) не только не теряют своей активности, но и повышают ее [27–33]. При этом, конечно, маловероятно, чтобы на электроде сохранялись исходные комплексы кобальта.

Реакция электрохимического восстановления кислорода до пероксида водорода на вращающемся дисковом электроде катализируется тетраазамакроциклическими комплексами кобальта с цикламом (L8) или

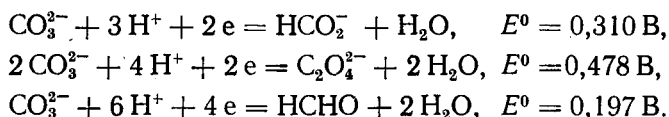
td (L9) [26]. Ионы  $\text{Co}(\text{cyclam})^{2+}$  ускоряют также процесс дальнейшего восстановления  $\text{H}_2\text{O}_2$  до  $\text{H}_2\text{O}$  при изменении условий [34].

Большой научный и практический интерес представляют реакции электрохимического восстановления  $\text{CO}_2$ , катализируемые макроциклическими координационными соединениями. Диоксид углерода является основным участником фотосинтетических реакций, а в будущем он может стать исходным сырьем для органического синтеза. Наконец, утилизация  $\text{CO}_2$  — это весьма важный аспект решения экологических проблем.

Ниже приведены наиболее важные реакции электрохимического восстановления  $\text{CO}_2$  с указанием соответствующих стандартных потенциалов в кислой среде [22]

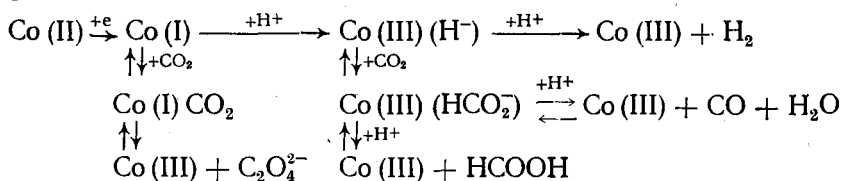


В щелочной среде эти же реакции характеризуются иными значениями стандартных потенциалов [22]



Из приведенных данных видно, что при электровосстановлении  $\text{CO}_2$  может образоваться набор различных продуктов ( $\text{CO}$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и др.).

Реакции электрохимического восстановления  $\text{CO}_2$  ускоряются комплексами кобальта и никеля с порфирином и фталоцианином [5, 6, 20], а также комплексами кобальта со сравнительно простыми тетраазамакроциклическими лигандами [35]. В качестве катализаторов этого химического процесса были изучены комплексы кобальта с «трансдиеном» (L9), диметил-цис-диеном (L13) и CR (L1), а также комплексы никеля (II) с CR (L1) [36]. Была предложена схема восстановления  $\text{CO}_2$  до конечных продуктов ( $\text{CO}$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) и образования водорода за счет восстановления протонов воды (во всех случаях кобальт связан с макроциклическим лигандом)



Электрокатализ был осуществлен на ртутном катоде.

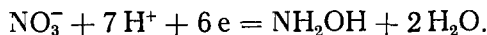
Дальнейшие исследования показали, что особенно высокой эффективностью и селективностью при восстановлении  $\text{CO}_2$  обладают комплексы никеля (II) с цикламом (L8) [37]. В последующем довольно подробно был изучен механизм электровосстановления  $\text{CO}_2$  [38].

Как было установлено, в качестве промежуточных продуктов при электрокаталитическом восстановлении  $\text{CO}_2$  могут образоваться комплексы состава  $\text{Ni}(\text{cyclam})\text{CO}^+$ , а также соединения  $\text{LNi(III)CO}_2$  и  $\text{LNi(II)CO}$  [39]. Электровосстановление диоксида углерода наблюдалось также на электродах с полимерным покрытием, содержащим комплексы никеля с тетраазааннуленами (L6, L7 и др.) [40].

Особый интерес представляет изучение  $\text{CO}_2$  в качестве лиганда [41]. Некоторые координационные соединения кобальта (I), содержащие в качестве лигандов тетраазамакроциклические соединения и диоксид углерода, описаны и охарактеризованы количественно [42, 43].

В электрокаталитических реакциях выделения водорода применяют бимакроциклические комплексы кобальта  $\text{Co}(\text{sep})^{3+}(\text{CoL14})$  [44] и комплексы никеля  $\text{Ni}(\text{teta})^{2+}(\text{NiL11})$  [45].

Описана электрокаталитическая реакция восстановления нитрата на ртутном электроде с образованием гидроксилamina [46], протекающая по уравнению



Реакция катализируется комплексами никеля (II) и кобальта (III) с цикламом (L8), комплексные соединения других переходных металлов с этим же лигандом малоактивны.

Комплексы переходных металлов с макроциклическими лигандами катализируют также ряд процессов электрохимического (анодного) окисления. Так, например, комплексы кобальта с порфиринами, фталоцианином и тетраазааннуленами (L6; L7) катализируют реакцию анодного окисления  $\text{SO}_2(\text{H}_2\text{SO}_3)$ , в то время как комплексы меди, никеля и палладия каталитически неактивны [47]. Каталитическая активность тетраазамакроциклических комплексов уменьшается в ряду  $\text{CoTAA} \gg \text{CoTFП} > \text{CoФц}$ . Каталитическая активность угольных электродов, модифицированных CoTAA, сохраняется и после их пиролиза при  $800^\circ\text{C}$  [48].

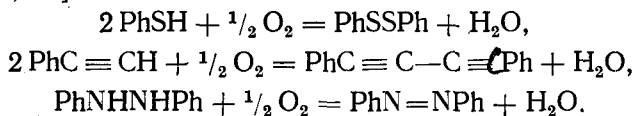
Тетраазамакроциклические комплексы никеля NiL18 катализируют анодное окисление бензилового спирта в бензальдегид; при этом предполагается образование в качестве промежуточного соединения  $\text{Ni(III)L}$  [49]. Эта же реакция катализируется комплексами рутения (IV) и (V) с тетраметилцикламом (L15) [50].

Наконец, при анодном окислении  $\text{PhSCH}_2\text{Si}(\text{Me})_3$  в присутствии спирта ROH образуются  $\text{PhSCH}_2\text{OR}$  и катионы  $\text{Si}(\text{Me})_3^+$  [51]



#### V. РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ КИСЛОРОДОМ, КАТАЛИЗИРУЕМЫЕ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМИ КОМПЛЕКСАМИ МЕТАЛЛОВ

Катализ тетраазамакроциклическими комплексами переходных металлов  $\text{M}(\text{teta})$  и  $\text{M}(\text{td})$  реакций окисления различных субстратов, в частности циклогексена, молекулярным кислородом известен уже давно [52]. Описаны реакции окисления сероводорода и различных меркаптанов, катализируемые порфириновыми комплексами кобальта, железа, меди, никеля и ряда других переходных металлов [5, 6]. До некоторой степени аналогичное каталитическое действие макроциклических биядерных комплексов меди (I) и (II) типа  $\text{Cu}_2\text{L}$  ( $\text{L}=\text{L16}$ ) проявляется в реакциях [53, 54]



Биядерные комплексы типа  $\text{Cu}_2\text{L16}$  можно рассматривать как модели активных центров некоторых медных оксидов, содержащих так называемую ЭПР-недетектируемую медь (III).

Высокую каталитическую активность в реакциях окисления различных субстратов молекулярным кислородом проявляют комплексы никеля со своеобразным макроциклическим тетраазамакроциклическим лигандом-анионом, содержащим по две амидные (пептидные) группы (L17, L18). Эти комплексы никеля катализируют окисление бензола до фенола, толуола до крезоло и т. д. [55, 56], а также реакцию окисления стирола кислородом в присутствии тетрагидробората [57].

Каталитическое ускорение комплексами кобальта (II) с дибензо-18-краун-6 реакции окисления 1,3-дициклооксала до моноформата этиленгликоля [58] выглядит довольно неожиданным, так как соединения



кобальта (II) не образуют сколько-нибудь устойчивых комплексов с краун-эфирами.

Комплексы меди (I) и (II) с тетраазамакроциклическим лигандом ТААВ (L19) катализируют реакцию окисления аскорбиновой кислоты молекулярным кислородом [59, 60]. При этом образуются свободные радикалы аскорбиновой кислоты и супероксид-анион-радикалы. Эта реакция при определенных условиях может протекать в колебательном режиме [61].

Тетраазааннуленовые комплексы железа катализируют окисление гидрохинона до хинона в пиридиновом растворе [62].

Наконец, окисление ряда спиртов до альдегидов и кетонов катализируется тиамакроциклическими комплексами меди (II) (L20 и L21). Соединения меди типа  $\text{CuL20}^{2+}$  и  $\text{CuL21}^{2+}$  можно рассматривать как аналоги активных центров так называемых «синих белков» [63].

Макроциклические комплексы переходных металлов катализируют фотохимическую реакцию окисления метанола до формальдегида. В качестве катализаторов могут применяться комплексы железа (II) с тетраазамакроциклическим лигандом TIM(L22) [64], а также комплексы кобальта (III) с лигандами L9(td) и L14(sep) [65, 66].

## VI. ДРУГИЕ РЕАКЦИИ, КАТАЛИЗИРУЕМЫЕ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМИ КОМПЛЕКСАМИ МЕТАЛЛОВ

Аналогия между гемсодержащими протеинами — каталазой и пероксидазами — и тетраазамакроциклическими комплексами переходных металлов позволяла ожидать каталазной или пероксидазной активности последних. Такая активность была обнаружена у фталоцианинов железа (III), кобальта (III), рутения (III) и осмия (IV) [67]. Несколько позже было установлено, что каталазной активностью обладают комплексы  $[\text{Fe}(\text{CRH})\text{Cl}_2]^+(\text{CRH}=\text{L2})$  [68]. При этом активность  $[\text{Fe}(\text{CRH})\text{Cl}_2]^+$  на порядок меньше, чем у каталазы, но на порядок выше, чем у аквоиона железа (III). В дальнейшем оказалось, что этот комплекс железа проявляет пероксидазную активность при окислении бензола и его замещенных пероксидом водорода [69]. Комплекс железа (II) с ТААВ (L19) не проявляет заметной каталазной активности, но обладает выраженной пероксидазной активностью: в его присутствии пероксид водорода окисляет ряд субстратов. Окисление красителя — эриохрома черного было охарактеризовано количественно [70].

Комплексы кобальта (II) с сепулкратами (sep=L14) количественно восстанавливают кислород до  $\text{H}_2\text{O}_2$ , окисляясь при этом до  $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$ , который затем легко возвращается в исходное состояние  $\text{Co}(\text{sep})^{2+}$  [71].

Комплексы NiL17 и NiL18 проявляют супероксиддисмутазную активность [72].

Ряд реакций с участием NaClO и PhIO в качестве окислителей ускоряется комплексами никеля (II) с цикламом (L8) и хелатирующими лигандами (salen) [73]. При этом, если для окисления алкенов применяют  $\text{NaClO}_4$ , каталитическая активность макроциклических комплексов оказывается ниже, чем комплексов с шиффовыми основаниями, а при использовании PhIO более эффективным катализатором является комплекс никеля с цикламом. Окислитель PhIO в присутствии двухъядерного комплекса меди  $\text{Cu}_2\text{L}_{23}$  превращает стирол и *транс*-стильбен в бензальдегид и эпоксид стирола [74].

Реакцию эпоксидирования катализируют также комплексы никеля с цикламом и его замещенными, в частности ТМС (L15) [75]. В предложенном механизме катализа эпоксидирования алкенов в присутствии комплексов никеля с цикламом предполагается образование промежуточных соединений никеля (III) или даже никеля (IV). Комплексы кобальта (II) с цикламом проявляют слабую каталитическую активность, а соединения  $\text{Cu}(\text{cyclam})^{2+}$  вовсе не активны [76]. Высокой каталитической активностью в реакциях эпоксидирования обладают также комплексы никеля с тетраазамакроциклами CR(L1) и TIM(L22) [77]. Обна-

ружено каталитическое ускорение реакции окисления стирола с образованием эпоксида и бензальдегида комплексом железа (III) с 21-членным хиральным макроциклическим лигандом, содержащим четыре амидных и одну бипиридилную группировки [78].

Для подавляющего большинства колебательных химических реакций характерно участие в окислении субстрата (например, малоновой кислоты) окислителем (например, броматом) в качестве катализатора соединения переходного металла, периодически изменяющего степень окисления. Таким соединением может быть, в частности, макроциклический комплекс [79].

Обнаружено, что тетраазамакроциклические комплексы меди (II) катализируют реакцию окисления малоновой кислоты броматом в колебательном режиме. При этом медь изменяет степень окисления с 2 до 3 и обратно. Рассмотрено использование в качестве катализаторов комплексов меди (II) с *teta*, *td* и *cd* (L11, L9 и L10 соответственно) [80—83]. Комплексы меди с ненасыщенными лигандами (*td* и *cd*), в отличие от комплекса с насыщенным лигандом (*teta*), могут выступать не только как катализаторы, но и как субстраты, т. е. лиганды *cd* и *td* могут окисляться броматом в колебательном режиме. Аналогичная картина наблюдается и при использовании в качестве катализаторов комплексов никеля с *цис*-диеном *cd* (L10) [81—83].

В ряде работ рассмотрено применение комплексов металлов с макроциклическими лигандами для каталитического ускорения передачи цепи с полимерами на мономер в реакциях с радикальной полимеризации. Каталитическую активность проявляют низкоспиновые комплексы кобальта (II) с тетраазамакроциклическими лигандами, и, в частности, с порфирином и производными тетраазааннуленов (L4, L6, L7), в то время как комплексы кобальта с *td*, *teta* и ТААВ (L9, L11 и L19 соответственно) неактивны [5, 7, 84]. В ключевой стадии радикалоподобное соединение  $\text{Co(II)L}$  реагирует с атомом водорода субстрата и образует радикал и гидрид кобальта типа  $(\text{H}^-)\text{Co(III)L}$ . Этот гидрид затем разлагается с отщеплением водорода, а кобальт возвращается в исходное состояние — кобальт (II).

Описаны фотокаталитические реакции выделения водорода из воды при воздействии различных электронодоноров, фотосенсибилизаторов и фотокатализаторов. В качестве фотокатализаторов могут применяться сепулкраты (L14) кобальта (II) [44, 85]. Описано применение комплекса  $\text{Ni(cyclam)}^{2+}$  в фотокаталитической реакции выделения  $\text{H}_2$  из воды в системе, содержащей бипиридилный комплекс рутения (сенсibilизатор) и аскорбиновую кислоту (донор электронов) [86]. Предполагают, что никель (II) в макроциклическом комплексе восстанавливается до  $\text{Ni(I)L}$ ; это соединение никеля (I), обладающее нуклеофильными свойствами, реагирует с протоном, образуя комплекс  $(\text{H}^-)\text{Ni(III)L}$ , который при взаимодействии с протонами выделяет  $\text{H}_2$  и восстанавливается аскорбиновой кислотой до  $\text{Ni(II)L}$  ( $\text{L} = \text{cyclam}$ ).

Еще ранее было показано, что фотокатализатором реакции восстановления воды в растворах, содержащих бипиридилные комплексы рутения в качестве сенсibilизатора и соли европия (II) в качестве донора электронов может служить комплекс кобальта с ТИМ(L22) [87].

Координационные соединения никеля (II) с хиральными макроциклическими лигандами, содержащими в макроцикле тиоэфирную серу или, наряду с серой, аминный азот, катализируют реакции Гриньяра [88, 89] и, в частности, реакцию между  $\text{RMgCl}$  и бромистым винилом.

## VII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Катализ комплексами ионов металлов с макроциклическими лигандами представляет собой новый раздел химической науки, в цитированной литературе свыше 90% работ относится к последнему десятилетию. О больших неиспользованных возможностях этого направления свидетельствует тот факт, что из нескольких тысяч описанных макроцикличе-

ских лигандов в катализе нашли применение пока лишь несколько десятков из них, наиболее изученных и легко синтезируемых. Широкие перспективы открывает возможность использования макроциклических координационных соединений для моделирования действия многочисленных металлоферментов. Такого рода исследования связаны с развитием нового перспективного научного направления — биомиметической химии («биомиметики») [90], особенно в той ее части, где речь идет о создании «синзимов» (синтетических энзимов).

Макроциклические координационные соединения используют преимущественно в катализе окислительно-восстановительных процессов, хотя известно и некоторое число гидролитических реакций, катализируемых комплексами металлов с макроциклами. В случае окислительно-восстановительных процессов весьма существенную роль играет возможность регулирования в широких пределах редокс-потенциала катализаторов путем варьирования параметров лиганда-макроцикла (размер полости, число и природа донорных атомов, их расположение и т. д.). Большое значение имеет возможность фиксации «необычных» электронных состояний ионов металлов, включая радикальные формы (низкоспиновые комплексы кобальта (II) и никеля (III)), и нуклеофильных соединений с неподеленной электронной парой, локализованной на атоме металла. Наконец, большие перспективы открывает возможность варьирования геометрии и электронного строения самого лиганда от «обычного» макрогетероциклического циклама (L8) до сложной системы с наличием большого числа  $\pi$ -связей типа порфирина или фталоцианина.

Исследования в области катализа комплексами металлов с макроциклами до сих пор ограничивались сравнительно небольшим числом металлов — расширение круга металлов, включаемых в макроцикл для получения каталитически активных частиц, может привести к новым результатам.

Наконец, отметим, что применение комплексов металлов с макроциклами в катализе связано с решением ряда весьма актуальных научно-технических проблем, таких, как создание топливных элементов использования солнечной энергии, утилизации  $\text{CO}_2$  и др.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Coordination chemistry of macrocyclic compounds/Ed. G. A. Melson. N. Y.: Plenum Press, 1979. 664 p.
2. Hiraoka M. Crown Compounds, their characteristics and applications. Tokyo: Kodansha—Elsevier, 1982. 275 p.
3. Яцимирский К. Б., Лампека Я. Д. Физикохимия комплексов металлов с макроциклическими лигандами. Киев: Наук. думка, 1985. 256 с.
4. Яцимирский К. Б., Кольчинский А. Г., Павлищук В. В., Таланова Г. Г. Синтез макроциклических соединений. Киев: Наук. думка, 1987. 280 с.
5. Аскаров К. А., Березин Б. Д., Быстрицкая Е. В. и др. Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение/Под ред. Ениколопьяна Н. О. М.: Наука, 1987. 384 с.
6. Березин Б. Д., Ениколопьян Н. О. Металлопорфирины. М.: Наука, 1988. 160 с.
7. Кармилова Л. В., Пономарев Г. В., Смирнов Б. Р. и др.//Успехи химии. 1984. Т. 53. С. 223.
8. Яцимирский К. Б.//Теорет. и эксперим. химия. 1986. Т. 22. С. 280.
9. Williams R. J. P.//J. Molec. Catalys. 1985. V. 30. P. 1.
10. Яцимирский К. Б.//Rev. Roumanie Chim. 1989. V. 30. P. 403.
11. Ibers J. A., Holm R. H.//Science. 1980. V. 209. P. 223.
12. Chin J., Zou X.//J. Amer. Chem. Soc. 1989. V. 106. P. 3687.
13. Prince D. H., Wooley P. R.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1977. N 3. P. 318.
14. Gellman S. H., Petter R., Breslow R.//J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 2388.
15. Norman P. R.//Inorg. Chim. Acta. 1987. V. 130. P. 1.
16. Hay R. W., Bembi R.//Ibid. 1982. V. 64. P. L179.
17. Meyer G. R., Cornelius R.//J. Inorg. Biochemistry. 1984. V. 22. P. 249.
18. Цубояма О., Цубояма К., Сакузан Т. Пат. 56-125377 Япония, //РЖХим. 1983. 728П.
19. Jasinski R.//Nature. 1964. V. 201. P. 1212.
20. Тарасевич М. Р., Радюшкина К. А. Катализ и электрокатализ металлопорфиринами. М.: Наука, 1982. 168 с.
21. Van der Brink F. K., Barendrecht E., Vissher W.//Rec. Trav. Chim. Pay-Bas. 1980. V. 99. N 9. P. 253.
22. Standard potentials in aqueous solution/Eds A. J. Bard et al. N. Y.—Basel: M. Dekker, 1985. 834 p.

23. Alt H., Binder H., Sandstede G.//J. Catal. 1973. V. 28. N 1. P. 8.
24. Beck F.//Ber. Bunsen. 1973. B. 77. S. 353.
25. Grünig G., Jäger E. E., Müller U.//Z. phys. Chem. (Leipzig). 1986. B. 267. S. 994.
26. Geiger T., Ansoy F. C.//J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 7489.
27. Behret H., Sandstede G., Scherer G. G.//J. Electroanal. Chem. 1981. V. 117. P. 339.
28. Грюниг Г., Визенер К., Кашицева А. и др.//Электрохимия. 1983. Т. 19. С. 1571.
29. Wisener K., Grünig G.//J. Electroanal. Chem. 1984. V. 180. P. 639.
30. Dhar H. P., Darby R., Young U. Y. et al.//Electrochim. acta. 1985. V. 30. P. 423.
31. Гамбурцев С., Кашиева А., Илиев И. и др.//Электрохимия. 1986. Т. 22. С. 254.
32. Радюшкина К. А., Тарасевич М. Р.//Там же. 1986. Т. 22. С. 1155.
33. Гамбурцев С., Грюниг Г., Кашиева А. и др.//Электрохимия. 1984. Т. 20. № 4. С. 500.
34. Bowers M. L., Anson F. C., Feldberg S. W.//J. Electroanal. Chem. 1987. V. 216. P. 249.
35. Fisher B., Eisenberg R.//J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 7361.
36. Finnemans A. M., Koster T. P., Thewissen D. H. et al.//Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. 1984. V. 103. P. 288.
37. Beley M., Collin J.-P., Ruppert R. et al.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1984. № 19. P. 1315.
38. Pearce D. J., Pletcher D.//J. Electroanal. Chem. 1986. V. 197. P. 317.
39. Beley M., Collin J.-P., Ruppert R. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 7461.
40. Bailey C. L., Bereman R. D., Rillema D. P. et al.//Inorg. Chim. Acta. 1986. V. 116. P. 145.
41. Cotton F. A., Wilkinson G.//Advanced inorganic Chemistry. N. Y.: Wiley, 1988. P. 1455.
42. Fujita E., Szalota P. J., Creutz C. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 4870.
43. Gangi D. A., Durand R. R.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1986. № 9. P. 697.
44. Houlding V., Geiger T., Kölle U.//Ibid. 1982. № 12. P. 681.
45. Jurban N., Ginzburg G., Cohen H. et al.//Inorg. Chem. 1985. V. 24. P. 251.
46. Taniguchi J., Nakashima N., Yasukouchi K.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1986. N 24. P. 1814.
47. Радюшкина К. А., Тарасевич М. Р., Ахундов Э. А.//Электрохимия. 1979. Т. 15. С. 1884.
48. Радюшкина К. А., Тарасевич М. Р., Левина О. А. и др.//Там же. 1982. Т. 18. С. 1312.
49. Issahary D. A. et al.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1982. N 8. P. 441.
50. Wong K.-J., Che C.-M., Anson F. C.//Inorg. Chem. 1987. V. 26. P. 737.
51. Takigushi T., Nonaka T.//Chem. Lett. 1987. N 6. P. 1217.
52. Gale L. H., Olson D. C., Vasilevskis J.//J. Catal. 1972. V. 24. P. 548.
53. Nelson S. M., Esho F., Lavery A.//J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 5693.
54. Drew M. G. et al.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1988. N 2. P. 347.
55. Kimura E., Sakonaka A., Machida R.//J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 4255.
56. Kimura E., Machida R.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1984. N 8. P. 499.
57. Okamoto T., Sasaki Y., Sasaki K. et al.//Bull. Chem. Soc. Japan. 1987. V. 60. P. 4449.
58. Куражиш Э. М. и др.//Докл. АН СССР. 1984. Т. 279. С. 1392.
59. Яцимирский К. Б., Лабуда Я.//Там же. 1984. Т. 276. С. 880.
60. Labuda J., Mocaik J., Hlavackova E.//Chem. Zvesti. 1984. V. 38. P. 739.
61. Яцимирский К. Б. и др.//Докл. АН СССР. 1985. Т. 285. С. 948.
62. Jäger E.-G., Rudolph M., Schneider A. et al.//Z. Chem. 1985. B. 25. P. 445.
63. Яцимирский К. Б. и др.//Журн. общ. химии. 1989. Т. 59. С. 359.
64. Reichgott D. W., Rose N. J.//J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 1813.
65. Лампека Я. Д. и др.//Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. С. 963.
66. Лампека Я. Д., Росоха С. В.//Там же. 1988. Т. 33. С. 937.
67. Березин Б. Д., Лошцлова А. В.//Кинетика и катализ. 1967. Т. 8. С. 512.
68. Melnyk A. C. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 3232.
69. Cairns C. J. et al.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1987. № 11. P. 2505.
70. Яцимирский К. Б., Рыбак-Акимова Е. В.//Теор. эксперим. химия. 1986. Т. 22. С. 309.
71. Herlt A. J., Sargeson A. M., Harrowfield J. M. Пат. 525234 Австралия/РЖХим. 1983, 23В175П.
72. Kumura E., Sakonaka A., Nakamoto M.//Biochim. Biophys. Acta. 1981. V. 678. P. 172.
73. Yoon H., Burrows J.//J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 4087.
74. Salata C. A. et al.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1988. N 9. P. 379.
75. Kinneary J. F., Wagler T. R., Burrows C. J.//Tetrahedron Lett. 1988. V. 29. P. 877.
76. Kinneary J. F., Albert J. S., Burrows C. J.//J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 6124.
77. Koola J. D., Kochi J. K.//Inorg. Chem. 1987. V. 25. P. 908.
78. Hopkins R. B., Hamilton A. D.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1987. N 3. P. 171.
79. Yatsimirskii K. B., Tikhonova L. P.//Coord. Chem. Rev. 1985. V. 63. P. 241.
80. Яцимирский К. Б. и др.//Докл. АН СССР. 1980. Т. 251. С. 132.
81. Яцимирский К. Б. и др.//Там же. 1981. Т. 261. С. 647.
82. Яцимирский К. Б. и др.//Теор. эксперим. химия. 1982. Т. 18. С. 439.
83. Yatsimirskii K. B. et al.//React. Kinet. Catal. Lett. 1982. V. 2. P. 381.
84. Гриднев А. А. и др.//Теор. эксперим. химия. 1987. Т. 23. С. 317.
85. Lay P. A., Man A. W. H., Sasse W. H. et al.//Inorg. Chem. 1983. V. 22. P. 2347.
86. Grant J. L. et al.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1987. N 9. P. 2105.
87. Brown G. M., Brunschwig B. S., Creutz C.//J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 1298.
88. Lemaire M. et al.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1984. N 5. P. 309.
89. Lemaire M., Vriesema B. K., Kellog R. M.//Tetrahedron Lett. 1985. V. 26. P. 3499.
90. Biomimetic Chemistry/Ed. Z. J. Yoshida et al. Tokyo: Elsevier, 1983. 308 p.