

## ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ПОРФИРИНОВОГО РЯДА (ОБЗОР)

© 2000 г. Г. Б. Маравин, М. В. Авдеев, Е. И. Багрий

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

Поступила в редакцию 11.03.99 г.

В настоящем обзоре рассматривается проблема каталитического окисления парафиновых углеводородов с помощью металлокомплексных катализаторов порфиринового ряда, моделирующих действие природных моно- и диоксидаз. Цитируются работы, опубликованные за последние 10 лет.

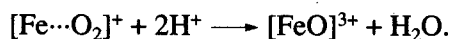
Углеводороды нефти являются ценным химическим сырьем, и в ближайшем будущем потребление нефти химической промышленностью будет постоянно возрастать. Особое значение приобретает задача функционализации алканов и в первую очередь это касается их регулируемого окисления. В настоящее время большинство таких методов, реализуемых в промышленном масштабе, основано на реакциях автоокисления [1]. В присутствии солей кобальта или марганца насыщенные углеводороды окисляются молекулярным кислородом при умеренных температурах (70–150°C). Однако, поскольку ключевой стадией этого процесса является взаимодействие свободных органических радикалов с молекулами кислорода, в результате образуется сложная смесь продуктов [2]. Поэтому разработка новых методов каталитического гидроксирования при умеренных температурах по-прежнему заслуживает самого пристального внимания. В настоящее время исследуется гетерогенная активация алканов в газовой фазе [3], а также гомогенные процессы окисления, катализируемые низковалентными металлоорганическими комплексами [4] или полиоксометаллатами [5, 6], при их фотовозбуждении [7] и в присутствии паров ртути [8].

Известен также ряд ферментов, отвечающих за гидроксирование различных экзогенных и эндогенных субстратов. Поскольку воспроизвести в крупном масштабе условия работы таких энзимов трудно, усилия исследователей здесь направлены в область биомиметического катализа, суть которого заключается в создании моделей природных ферментов, более простых и стабильных, нежели сами ферменты, и в то же время отличающихся активностью и селективностью. Так, с целью воспроизвести каталитический цикл метан-монооксигеназы разрабатываются различные биметаллические или кластерные системы

[9], а в качестве моделей целого ряда металлоэнзимов (в частности, цитохромов P-450 и пероксидаз) исследуются так называемые *Gif*- и *GoAgg*-системы, системы Фентона [10] и особенно разнообразные металлопорфирины.

Большое число работ, посвященных изучению каталитической активности металлопорфиринов, обусловлено тем, что в природных оксигеназах роль активного центра играет гем – железный комплекс протопорфирина IX (I) (см. приложение). Многолетние исследования оксигенирования различных органических субстратов в присутствии гем-содержащих ферментов позволяют считать надежно установленным механизм реакции, включающий образование высоковалентных оксо-интермедиатов (рис. 1) [11]. В предлагаемой схеме связывание субстрата осуществляется за счет гидрофобного взаимодействия его молекулы и соответствующего участка апофермента, находящегося в непосредственной близости от активного центра фермента (структура Б рис. 1). Образование фермент-субстратного комплекса вызывает перенос электрона от НАДФ и восстановление центрального атома железа (стадия 2, структура В, рис. 1). Вслед за присоединением молекулы кислорода (стадия 3, приводящая к структуре Г, рис. 1) происходит перенос еще одного электрона от донора (стадия 4, рис. 1).

В последнее время высказывается мнение, что в активной форме цитохрома P-450 с железом связан только один атом кислорода в форме частицы феррильного иона  $\text{FeO}^{3+}$ , которая возникает по следующей реакции:



Участие порфиринового кольца в окисленном состоянии комплекса проявляется в электронном переносе к атому железа с образованием катион-радикальной формы порфирина. Поэтому струк-

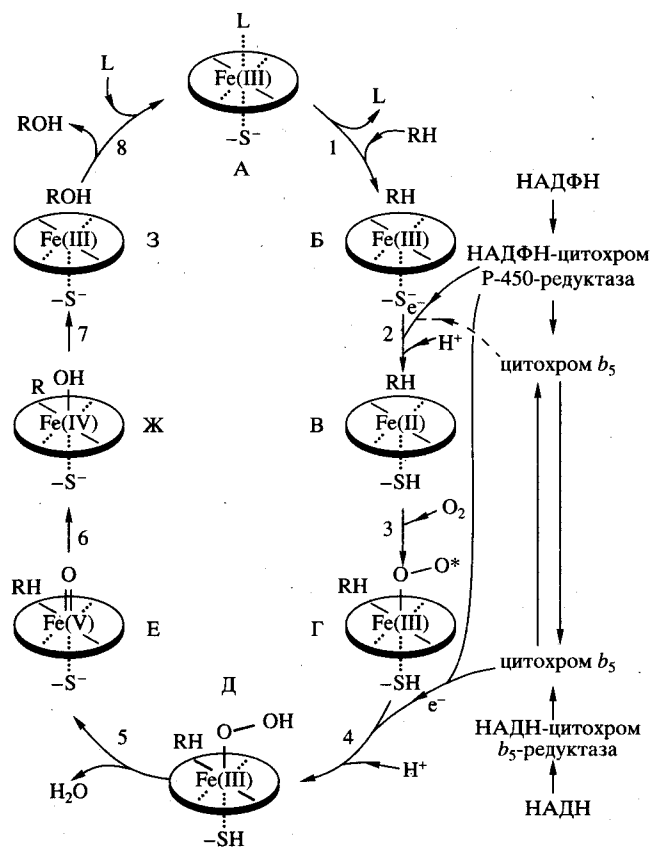


Рис. 1. Каталитический цикл цитохромов Р-450. R—H— субстрат; R—OH— продукт;  $-S^-$ — дистальный лиганд, меркаптогруппа цистеина; L— проксимальный лиганд, имидазольный остаток.

тура “Е” на рис. 1 может быть представлена в виде резонанса



В соответствии с оксеноидным механизмом, образующийся комплекс способен переносить атом кислорода с внедрением в связь C—H (стадии б и 7 рис. 1), после чего удаление продукта реакции от молекулы гема приводит к регенерации исходной структуры “А” (рис. 1) [12].

В оксигеназах важную роль играет строение белковой части энзима, в частности, размеры гидрофобной полости непосредственно у реакционного центра и характер аксиального лиганда, координирующего атом железа вне плоскости порфиринового кольца.

Впервые использование металлопорфиринов в качестве катализаторов оксигенирования было продемонстрировано в 1979 г. при гидроксигенировании алканов под действием PhIO в присутствии тетрафенилгемина ( $TPPF_4Cl$ ) (II) [13]. Отмечалось, что окисление адамантана, например, приводит к смеси адамантанолов без образования адамантанона. Такое поведение характерно для

цитохрома Р-450, обладающего гидрофобным карманом вблизи реакционного центра. Вскоре было показано, что протопорфирин и октаэтилпорфирин, в отличие от тетраарилпорфиринов, в условиях реакции склонны к быстрому разрушению при атаке радикальными интермедиатами в ходе реакции по мезо-положениям порфиринового макроцикла [14]. Кроме того, обнаружено, что каталитическую активность в реакциях оксигенирования углеводородов проявляют порфириновые комплексы не только железа, но и хрома [15] и марганца [16, 17]. В качестве донора атома кислорода уже в первых исследованиях использовали наряду с PhIO значительно более доступный NaOCl (в виде разбавленного водного раствора с катализаторами межфазного переноса) [18] или молекулярный кислород в присутствии  $NaBH_4$  [19] или  $R_3NBH_4$  [20], а также алкилгидропероксиды [21]. Наконец, было обнаружено, что каталитическая активность и стабильность этих катализаторов сильно зависит от структуры самого порфиринового ядра, а именно, от наличия и характера заместителей в мезо- и  $\beta$ -пиррольных положениях [22].

В первое время основное внимание уделялось эпоксигенированию олефинов. Были разработаны порфириновые катализаторы, позволяющие достичь очень высоких значений конверсии алкенов и селективности реакции. Совсем иначе обстоит дело с гидроксигенированием насыщенных углеводородов. Поэтому на данный момент задача создания порфириновых систем, способных эффективно катализировать гидроксигенирование алканов в мягких условиях, представляется весьма актуальной. В этом направлении проводятся интенсивные исследования, основные результаты которых за последние 5–10 лет представлены в настоящем обзоре.

## 1. ГОМОГЕННОЕ ГИДРОКСИЛИРОВАНИЕ

Различные варианты гомогенного гидроксигенирования насыщенных углеводородов в присутствии металлопорфиринов отличаются друг от друга, прежде всего использованием различных источников активного кислорода. В качестве последних наиболее часто применяются: иодозобензол, гипохлориты, пероксид водорода, органические пероксиды, соли надсерной кислоты, молекулярный кислород в присутствии восстановителей и некоторые другие.

### 1.1. Гидроксигенирование иодозобензолом

В период бурных исследований по установлению природы активного центра в монооксигеназах гипотеза о существовании высоковалентного оксо-интермедиата  $PorphFe=O$  привела к идее “малого” каталитического цикла оксигенирования

органических субстратов (рис. 2), в котором вместо пары кислород-НАДФ задействованы другие доноры [23] атома кислорода. Одним из наиболее часто используемых среди них является иодозобензол PhIO, получаемый щелочным гидролизом дихлорида или диацетата йодбензола [24].

Окисление циклогексана PhIO в присутствии TPPFeCl давало в основном циклогексанол и циклогексанон с выходами (по окислителю) 31 и 6% соответственно при довольно высоком значении кинетического изотопного эффекта (КИЭ), равном 12.9 [25]. Это указывало на то, что лимитирующей стадией реакции является отрыв атома водорода оксо-комплексом высоковалентного железа, так называемая стадия "oxygen rebound". Высокая скорость этой стадии в какой-то мере объясняет значительную степень сохранения конфигурации.

При использовании PhIO в качестве окислителя происходило аллильное гидрокселирование олефинов [26], сопровождаемое аллильной перегруппировкой, что является аргументом в пользу радикального характера реакции. Отрыв атома водорода был ключевой стадией и в случае бензильного гидрокселирования [27].

Гидрокселирование алканов PhIO в присутствии порфиринов железа(III) протекает с большими выходами в гидрофобной среде (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, бензол), чем в MeOH или MeCN [28].

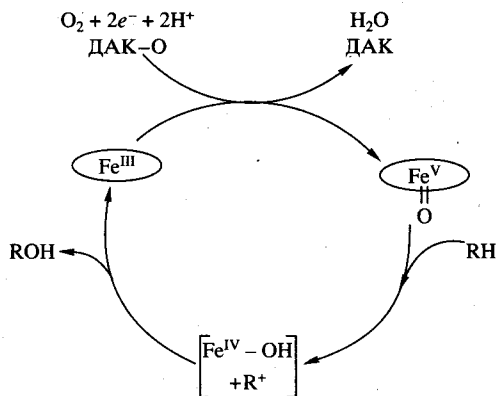
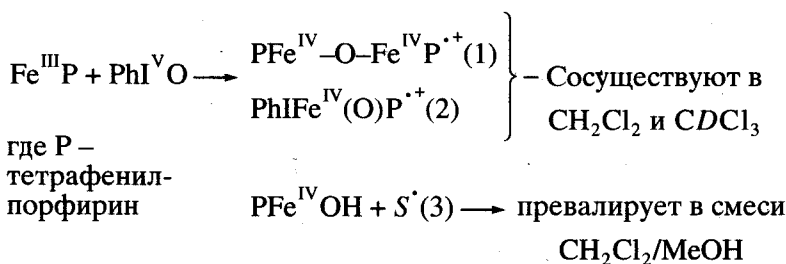


Рис. 2. Малый каталитический цикл гидрокселирования алканов кислородом или донором атома кислорода (ДАК) в присутствии модели цитохрома P-450.

В растворителях различной полярности TPPFeCl реагирует с иодозобензолом, образуя по данным ЭПР и УФ-спектроскопии промежуточные комплексы различной структуры. Если в хлористом метиле и дейтерохлороформе преобладают димерный катион-радикал (1, схема 1) имеющий характерный сигнал в спектре ЭПР с G = 2.006 и катион-радикал (2, схема 1), то в смеси хлористый метил-метанол существует главным образом гидроксоферро(IV) комплекс (3, схема 1)

Схема 1



Установлено, что при гидрокселировании циклогексана иодозобензолом активным промежуточным комплексом является именно соединение, аналогичное (1, схема 1) [29].

Выходы и распределение продуктов окисления существенно зависят от природы порфиринового лиганда. Так, например, при окислении циклогексана PhIO в присутствии атропоизомеров мезо-тетраakis(тетрадецил-2-пиридил)порфиринов железа (III) показано, что наиболее полярный α,α,α,α-атропоизомер оказался наилучшим катализатором, как по стабильности, так и по количеству актов взаимодействия с субстратом, что, вероятно, связано со стерическим эффектом длинноцепных алкильных групп в его молекуле [30], а асимметричное гидрокселирование индана PhIO успешно обеспечивалось прохиральным

катализатором, полученным из 5α, 10β, 15α, 20β(o-амино-фенилпорфирина) и R(+)-2,2'-диметокси-1,1'-би-6-нафтоилхлорида. Железный комплекс (IV) такого порфирина катализировал асимметричное окисление бензильной метиленовой группы субстрата с энантиомерным превышением порядка 40–72% [31].

Как правило, металлокомплексы порфиринов типа 1 и 2, так называемые металлопорфириновые катализаторы 1-го поколения, не обеспечивают высоких выходов гидрокселирования вследствие быстрой инактивации. Поскольку наиболее вероятный путь разрушения макроцикла связан с атакой электрофильными интермедиатами по мезо-положениям, были разработаны катализаторы 2-го поколения – мезо-тетраарилпорфирины с объемистыми и/или электроноакцепторны-

ми заместителями в фенильных ядрах [32]. Кроме того, при этом снижалась вероятность другого пути инактивации порфириновых катализаторов – образования неактивных (или менее активных)  $\mu$ -оксо-димеров. Наконец, в развитие той же идеи, стали активно разрабатываться катализаторы третьего поколения – тетраарилпорфирины, содержащие сильные электроноакцепторные заместители (Br, Cl, F, NO) в пиррольных  $\beta$ -положениях макроцикла. Эти порфирины эффективно катализировали гидроксирование производных норборнана [33] и линейных алканов [34]. Отмечено, что для гептана распределение продуктов окисления было близко к статистически ожидаемому, что может свидетельствовать об очень высокой активности оксо-интермедиатов по сравнению с интермедиатами в случае ферментативных систем. С другой стороны, обнаружено, что марганцевый комплекс порфирина с объемной периферией, – мезо-тетракис-((2,4,6-трифенил)фенил)порфирина (V), – в качестве катализатора способствовал  $\omega$ -гидроксилованию алканов, причем по региоселективности сопоставим с цитохромом P-450, который катализирует окисление терминальных метильных групп в жирных кислотах и алканах [35, 36]. Интересно, что при иммобилизации марганцевого металлокомплекса порфирина непосредственно на молекуле субстрата, удалось добиться региоселективного гидроксирования производного андростана [37]. Эффективным катализатором гидроксирования алканов оказался и марганцевый комплекс мезо-тетракис(2,6-динитрофенил)порфирина (VI) [38].

Исследование КИЭ при гидроксировании циклогексана различными окислителями и в присутствии различных металлопорфиринов [39] показало, что при использовании в качестве окислителя  $\text{PhIO}$  для комплексов марганца характерны значительно более низкие величины КИЭ, нежели для комплексов железа (1.8–2.6 против 7.7–9.0). По-видимому, соответствующие оксо-комплексы отличаются друг от друга по своей электронной структуре. Кроме того, в случае марганец-порфиринов константа скорости стадии “*oxygen rebound*”, вероятно, ниже, чем в случае соответствующих комплексов железа. Как следствие, промежуточные радикальные частицы могут покидать клетку растворителя, что может приводить к побочному образованию галоген- и азотсодержащих соединений [40]. Порфириновые комплексы хрома [41] и осмия [42] проявляют существенно меньшую каталитическую активность в гидроксировании алканов  $\text{PhIO}$ , а Al-порфирины, как и ожидалось, оказались вообще неактивны [43, 44].

## 1.2. Гидроксирование гипохлоритами

Гипохлорит натрия,  $\text{NaOCl}$ , ввиду своей дешевизны и удобства в обращении является одним из наиболее распространенных окислителей в крупномасштабном органическом синтезе. Чаще всего его используют в виде водных растворов, получаемых пропусканием хлора в водный  $\text{NaOH}$ . Главным недостатком  $\text{NaOCl}$  при окислении углеводородов является необходимость использования двухфазных систем в присутствии катализатора межфазного переноса. Кроме того, этот окислитель наиболее эффективен при pH 10–12, поскольку в более кислой среде в заметных количествах образуется хлорноватистая кислота,  $\text{HOCl}$ , гомолитический распад которой приводит в конечном счете к развитию побочных радикальных процессов и образованию больших количеств галогенированных продуктов [45]. Так, окисление адамантана в присутствии  $\text{TPP-MnCl}$  (Ib) приводило в основном к 1- и 2-адамантилхлоридам, а также к адамантолам [46]. Позже было обнаружено, что при использовании в качестве катализатора марганцевых комплексов (VIIa) и (VIIb) (см. приложение) основными продуктами являются адамантонолы [47, 48]. При гидроксировании циклогексана  $\text{NaOCl}$  выявлена зависимость скорости и селективности реакции от концентрации основания [42].

$\text{NaOCl}$  более слабый донор атома кислорода, нежели другие распространенные окислители. Это может быть связано как с фазовой неоднородностью реакционной смеси, так и с природой образующихся оксо-интермедиатов [49, 50]. При окислении циклогексана  $\text{NaOCl}$  в присутствии гемина VIIb отмечены очень высокие значения КИЭ (до 22.9 в бензоле) [51]. Высокое значение КИЭ ( $k_n/k_d = 21.9$ ), характерное для железного комплекса тетраметилпорфирина (VIIb) объясняется решающим значением эффекта туннелирования при переносе протона от алкана к атому кислорода, координированному железопорфирином. Без туннелирования КИЭ < 6–8. С учетом эффекта КИЭ должен уменьшаться с увеличением электроотрицательности периферических заместителей на порфириновом кольце, так как при этом понижается энергетический барьер при активации C–H-связи [52].

Взаимодействие железопорфиринов с гипохлоритом натрия, равно как и с иодозобензолом, вероятно, приводит к истинному феррооксокомплексу, дающему с субстратом промежуточный аддукт линейной структуры. С другой стороны, при взаимодействии железопорфиринов с  $\text{KHSO}_5$  образуется “псевдооксокомплекс,” в котором уходящая группа окислителя связана в переходном комплексе металлопорфирина-субстрат, и который, вследствие этого, имеет изогнутую структуру.

ру и характеризуется низким значением КИЭ [53] (рис. 3).

Помимо NaOCl в качестве окислителя при катализе металлопорфинами использовали также NaOBr и NaClO<sub>2</sub> [54], причем в последнем случае число каталитических циклов (*turnover number*) оказалось в 200 раз выше, чем при использовании NaOCl. Любопытно, что NaClO<sub>3</sub>, напротив, вообще неактивен в данной реакции.

### 1.3. Гидроксилирование пероксидом водорода

Пероксид водорода, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, является наиболее привлекательным окислителем, сочетая в себе низкую стоимость и экологическую чистоту. Его особенность заключается и в возможности развития реакции по различным путям, связанным с гомолитическим или гетеролитическим расщеплением H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> по O—O-связи.

Известно, что система Fe(II) – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (так называемый реактив Фентона) гидроксилирует алканы и ароматические соединения [55]. При этом активной частицей является гидроксильный радикал, который отрывает атом водорода от молекулы субстрата, генерируя углеводородный свободный радикал.

Однако при всей простоте и доступности реагентов для реакций фентоновского типа в большинстве случаев характерны практически полное отсутствие селективности и необходимость большого избытка соли железа. Тем не менее, стереоспецифическое алифатическое гидроксилирование все же удавалось осуществить с помощью H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в сухом ацетонитриле [56].

Сами по себе металлопорфирины не проявляют высокой каталитической активности при гидроксилировании фенилаланина [57] или производных бензола [58] пероксидом водорода. С другой стороны, высокие конверсии алканов в спирты и кетоны достигнуты при использовании марганец-порфириновых катализаторов в присутствии различных гетероциклических азотистых оснований. Так, при медленном добавлении H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> к раствору циклогексана, марганцевого комплекса (IXa) и имидазола в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>–CH<sub>3</sub>CN за 2 ч образуются циклогексанол и циклогексанон с выходами (по окислителю) 30 и 10% соответственно при конверсии алкана 54% [59, 60]. Роль основания заключается в содействии гетеролитическому разрыву связи O—O в первичном аддукте HO—O—M=Порфирин, приводящему в конечном счете к образованию оксо-интермедиата Порфирин=M=O. По мнению Банфи [61], внутримолекулярной активацией координированного H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> объясняется эффект ускорения реакции при добавлении к реакционной смеси небольших количеств карбоновых кислот (например, бензойной) (рис. 4). Для подтверждения этого были синтези-

Высокое значение КИЭ, линейное переходное состояние;  
Fe(Por)Cl/NaOCl  
Fe(Por)Cl/PhICl

Низкое значение КИЭ, Изогнутое переходное состояние;  
Fe(Por)Cl/KHSO<sub>5</sub>  
Fe(Por)Cl/все окислители

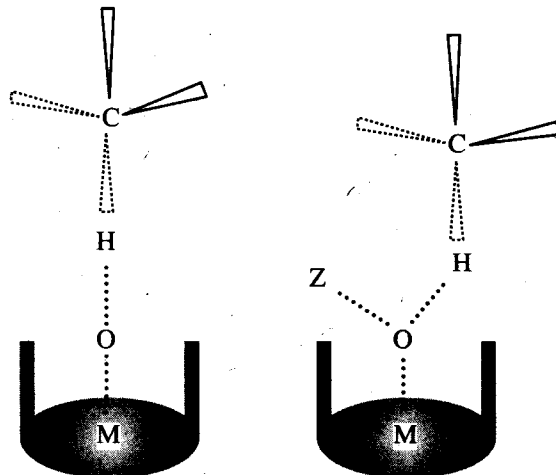


Рис. 3. Вероятная геометрия переходного состояния в реакции гидроксилирования, катализируемой различными системами металлопорфиринов – донор атома кислорода. Z – уходящая группа окислителя.

рованы порфирины с остатками карбоновых кислот и азотистых оснований, ковалентно присоединенных к макроциклу [62, 63].

В качестве катализаторов гидроксилирования ароматических углеводородов пероксидом водорода использовались различные β-полигалогенированные металлопорфирины, в том числе перфторгемин [X], катализирующий окисление бензола в фенол при комнатной температуре (55 каталитических циклов за 2 ч) [64]. Интересно, что при окислении модели лигнина – α,β-диарилпропана

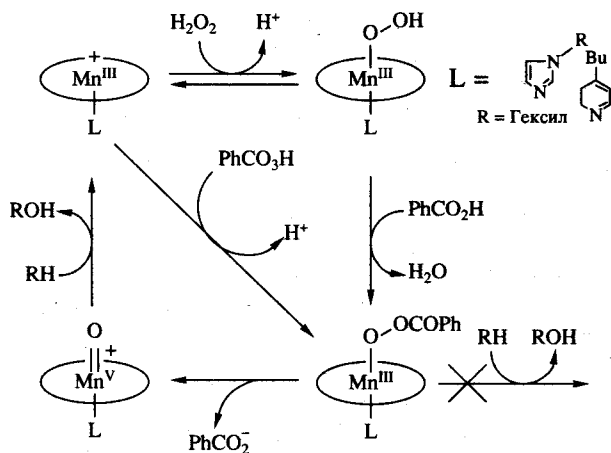
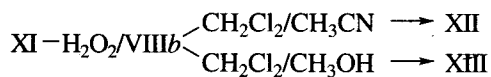


Рис. 4. Взаимодействие марганцевого комплекса порфирина с пероксидом водорода в присутствии азотистых оснований и карбоновой кислоты.

(XI) – пероксидом водорода в апротонной среде в присутствии гемина VIIIb одним из основных продуктов был альдегид XII, (C $\alpha$ -C $\beta$  разрыв), тогда как в протонном растворителе (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH) – главным продуктом реакции становился хинон XIII (схема 2) [65]

Схема 2



#### 1.4. Использование органических пероксидов

Алкилгидропероксиды подобно пероксиду водорода при гидроксировании алканов претерпевают либо гомолитический разрыв O–O-связи с образованием RO $\cdot$  в качестве активной частицы, либо гетеролиз O–O-связи с образованием оксоинтермедиата. Первый путь фактически представляет собой автоокисление, и потому чувствителен к присутствию молекулярного кислорода, в то время как по второму пути ход реакции определяется порфириновым лигандом и не зависит от присутствия O<sub>2</sub>. Существование этих двух механизмов было выявлено путем сравнения каталитической активности порфиринов в присутствии ROOH или PhIO [66]. Показано, что гетеролиз ROOH марганец- и железо-порфиринами не является основным реакционным путем. Обнаружено, что многие реакции гидроксирования алкилгидропероксидами в присутствии комплексов переходных металлов идут без участия металлсодержащих активных частиц и представляют собой свободно-радикальный процесс, инициируемый OR [67, 68]. Этот механизм выявлен также для кобальтовых комплексов [69] и, возможно, для биядерных Fe- и Mn-комплексов [70–72], а также для порфириновых комплексов редкоземельных элементов [73]. Учитывая, однако, высокие выходы продуктов эпоксидирования олефинов алкилгидропероксидами или H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в присутствии металлопорфиринов “3-го поколения” [14], следует признать, что “оксо-интермедиатный” путь тоже возможен и ход процесса сильно зависит от природы катализатора.

В качестве примера реакции, в которой происходит гетеролитическое расщепление связи O–O, сообщается об эффективном гидроксировании алканов органическими надкислотами в гидроробной среде в присутствии железопорфирина с координированным тиолат анионом [74].

#### 1.5. Гидроксирование персульфатом калия и родственными ему окислителями

Моноперсульфат калия, поступающий в продажу в виде тройной соли 2KHSO<sub>5</sub> · KHSO<sub>4</sub> · K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

под названиями Оксон, Кароат или Курокс, является очень сильным и очень эффективным водорастворимым донором атома кислорода при каталитическом гидроксировании насыщенных углеводородов [75]. Реакции проводятся в двухфазной системе CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O при pH 5–7 с небольшим количеством катализатора (0.1–2% по отношению к алкану). Можно использовать и незабуференные водные растворы KHSO<sub>5</sub> (pH 2). Как и в случае H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и ROOH, при использовании в качестве окислителя KHSO<sub>5</sub> сильное влияние оказывает добавление азотистых оснований. Однако, поскольку персульфат является гораздо более сильным окислителем, параллельно идет окисление самого гетероциклического азотистого основания, с образованием N-оксидов.

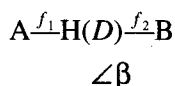
С этой точки зрения очень интересен тетрафенилфосфоний монопероксосульфат (Ph<sub>4</sub>PHSO<sub>5</sub>), который хорошо растворим в неполярных растворителях, таких как 1,2-дихлорэтан, и имеют низкую реакционную способность по отношению к органическим субстратам, что позволяет пренебречь вкладом некаталитического окисления при изучении продуктов реакции [76].

Если в случае алкилпиридинов скорость окисления основания значительно ниже скорости окисления субстрата, то, например, производные имидазола в этих условиях разрушаются очень быстро [14]. Марганецпорфирины в сочетании с 4-*трет*-бутилпиридином являются более эффективными катализаторами, чем соответствующие железные комплексы. При использовании  $\beta$ -галогенированных производных порфирина (XIV) в гидроксировании адамантана достигается скорость шесть каталитических циклов в секунду [77]. Основными продуктами окисления являются адамантанолы. Интересно, что окисление адамантана KHSO<sub>5</sub> в присутствии Gif-систем проходит по-иному, что говорит о некотором различии в механизмах [78].

В системе KHSO<sub>5</sub>/Mn-порфирин гидроксирование проходит с сохранением конфигурации до 90% и изотопным эффектом 2.1–4.9 в зависимости от природы порфиринового лиганда [79]. Следующие рассуждения поясняют это предположение: атом водорода переносится от атома А к атому Б. В этом случае величина КИЭ зависит от относительного значения констант связывания  $f_1$  и  $f_2$  и значения угла  $\beta$ . КИЭ максимально, когда  $f_1 = f_2$  и  $\beta = 180^\circ$ , т.е. для линейного и симметричного переходного состояния. Для линейной, но несимметричной геометрии изотопный эффект много меньше, чем для линейного симметричного переходного состояния. Изогнутое же переходное состояние соотносится с малым первичным изотопным эффектом. Низкий изотопный эффект, наблюдаемый при использовании HSO<sub>5</sub><sup>-</sup> в качестве окислителя, может быть соот-

несен с уходящей группой окислителя ( $\text{HSO}_4$ ), еще находящейся в процессе связывания Н. Тем не менее, ясно, что различные окислители и катализаторы – модели Р-450 – могут демонстрировать “совершенно линейный случай” связывания (железопорфирины и иодозобензол) и “совершенно изогнутый случай” связывания (марганецпорфирины и ионные водорастворимые или органические окислители).

Схема 3



Если центральный атом железа не связан с аксиальным лигандом, ион металла пентакоординирован и размещен приблизительно на 0.5 Å выше плоскости порфиринового кольца. В этом случае КИЭ весьма мал (1.8), что предполагает значение  $\angle \beta$ , близкое к  $180^\circ$ , если же железо заменить марганцем в присутствии пиридинового лиганда, ион металла гексакоординирован и не возвышается над плоскостью молекулы порфирина. В таких порфириновых комплексах полость, образованная объемистыми мезо-заместителями, оказывается на 0.5 Å глубже чем в случае комплексов железа. Вследствие стерических затруднений угол  $\angle \beta$  возрастает до  $90\text{--}100^\circ$  и соответственно удлиняется С–О-связь, что приводит к повышению КИЭ до 2.1–2.3 [80].

$\text{C}_2$ -гидроксилирование аденозин-5'-монофосфата  $\text{KHSO}_5$  в присутствии водорастворимого тетра(4-N-метилпиридиний)порфирината марганца ( $\text{TMePyPMn}$ ) (IIIb) подтверждает возможность алифатического гидроксилирования в водном растворе [81]. Таким же образом водорастворимые комплексы железа и марганца порфирина (XV) предложены в качестве катализаторов окисления 3,4-диметоксибензилового спирта [82] и других модельных соединений при изучении окислительного метаболизма лекарственных веществ [83, 84] и токсичных отходов производства целлюлозы [85].

Диоксираны, получаемые из  $\text{KHSO}_5$  и кетонов при низкой температуре, также являются очень эффективными гидроксилирующими агентами [86], пригодными к использованию в гидрофобной среде. Очень хорошим водорастворимым донором атома кислорода является и моноперфталат магния [87].

### 1.6. Гидроксилирование иными окислителями

Для каталитического окисления алканов и диарилгликолей в присутствии металлопорфиринов использовали в качестве окислителей N-оксиды ароматических аминов, таких как *n*-циандиметиланилин. С его участием 1-фенил-1,2-этандиол

подвергали  $\alpha, \beta$ -окислительному расщеплению, моделируя процесс окислительной трансформации холестерина. Катализатором в этой реакции являлся хромовый комплекс тетрафенилпорфирина [88]. Применение рутениевых комплексов порфиринов позволило с помощью N-оксидов окислять также и алканы [89]. Весьма экзотический окислитель – триоксид ксенона – был применен в работе [90]. Бензол и алкилбензолы окислялись им в присутствии порфириновых комплексов железа и марганца, а также соединений хрома (VI)

### 1.7. Использование молекулярного кислорода и диоксигеназо-подобные реакции

Как уже отмечалось выше, автоокисление алканов в промышленном масштабе проводят в присутствии комплексов хрома и марганца, более дешевых, нежели металлопорфирины. Тем не менее уже ранние исследования показали, что порфирины и фталоцианины марганца могут катализировать автоокисление индолов и триптофана [91], причем распределение продуктов при этом существенно отличалось от наблюдаемого при свободно-радикальном автоокислении [92]. Cr-, Mn- и Fe-комплексы тетрафенилпорфирина с аксиальными азидолигандами эффективно катализировали окисление изобутана в *трет*-бутанол [93]. Реакцию проводили при  $80^\circ\text{C}$  и давлении кислорода 10 МПа. Селективность по спирту составила 88–92%, причем единственным побочным продуктом был ацетон. Более активны оказались производные тетра-пентафторфенилпорфирина. При использовании соответствующего гематина X ( $x = \text{OH}$ ) число каталитических циклов достигало 12 тыс., а селективность по *трет*-BuOH – 95%. Эта же реакция катализировалась при комнатной температуре железным комплексом  $\beta$ -октабром-мезо-пентафторфенилпорфирина (XVI), причем каталитическая активность его оставалась неизменной в течение 74 ч [94]. Сообщалось о синтезе  $\beta$ -нитрозамещенных порфиринов (XVII и XVIII). Их железные комплексы каталитически активны при гидроксилировании алканов (например, гептана) молекулярным кислородом [95].

Во многих исследованиях по каталитическому гидроксилированию алканов воспроизводится каталитический цикл цитохрома Р-450, который включает стадию восстановительной активации катализатора (с помощью NAD(P)H) с последующим образованием оксо-комплекса высоковалентного железа. Одной из первых была попытка использовать в качестве донора электронов водород на коллоидной платине [96]. В присутствии марганцевого комплекса IIIb адамантан окислялся молекулярным кислородом до адамантан-1-ола, адамантан-2-ола и адамантанона с выходами 44, 5

и 3% соответственно. В такой же системе проводили и каталитическое гидроксирование аренов в фенолы [97], хотя число каталитических циклов оказалось мало (1.8–4.2).

Аскорбат натрия также использовали в качестве донора электронов в двухфазной системе бензол-водный буферный раствор с pH 8.5 (отмечено, что при более низких pH скорость реакции падает). В этой системе марганцевые комплексы порфиринов катализировали окисление циклогексана молекулярным кислородом. В результате были получены циклогексанон и циклогексанол в соотношении 30 : 4 [98, 99]. Катализатор при этом не разрушался в течение 3 ч при комнатной температуре. Существенным недостатком этой и аналогичных ей систем является больший расход восстановителя. Еще один часто используемый восстановитель – цинковая пыль в уксусной кислоте [100, 101]. Кроме того, сообщалось об использовании амальгамы цинка и уксусного ангидрида в присутствии метилвиологена в качестве медиатора [102].

Активация металлопорфиринов непосредственно анион-радикалом  $O_2^-$  в присутствии хлористого ацетила – еще один способ генерации высоковалентных оксо-интермедиатов [103]. С железным и марганцевым комплексами *Pa* и *Pb* *цис*-1,2-диметилциклогексан гидроксировался супероксидом, с сохранением конфигурации на 87% [104].

Существует класс ферментов способный активировать C–H связи некоторых субстратов таким образом, что при этом в субстрат вводятся сразу два атома кислорода. Из-за этого такие ферменты именуются диоксигеназами. Диоксигеназо-подобные реакции (схема 5) представляют больший интерес, чем монооксигеназо-подобные (схема 4),

поскольку в них субстрат окисляется молекулярным кислородом без одновременного стехиометрического расходования какого-либо восстанавливающего агента. К сожалению, известные диоксигеназы катализируют окисление весьма ограниченного ряда субстратов, которые и сами по себе достаточно реакционноспособны. К таковым относятся ненасыщенные жирные кислоты и фенолы. В противоположность монооксигеназам, диоксигеназы, насколько это известно, не способны катализировать окисление инертных молекул типа алканов.

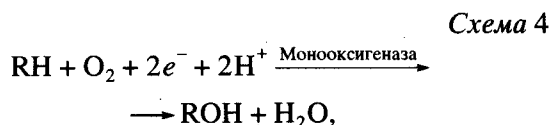


Схема 4



Схема 5

В последнее время, однако, появились сообщения об окислении алканов по диоксигеназо-подобному механизму молекулярным кислородом в присутствии железопорфиринового катализатора, активируемого фотохимически или термически.

Железопорфирины первой или второй генерации, наподобие гемина *Pa* или *IXb* не способны катализировать окисление циклогексана молекулярным кислородом при комнатной температуре в отсутствие восстановителя. Однако недавно было обнаружено, что при УФ-облучении раствора гематина *IXb* ( $X=\text{OH}$ ) в насыщенном кислородом циклогексане происходит образование циклогексанона [105], причем его количество возрастало прямо пропорционально времени облучения, в то время как циклогексанол обнаруживался в реакционной смеси в следовых количествах. Аналогичным образом, циклооктан окислялся с образованием циклооктанона в качестве главного продукта. Железопорфирины *Pa* и *IXb* с другими аксиальными лигандами, такими как  $\text{Cl}^-$  оказались значительно менее эффективны и селективны. Облучение *цис*-стильбена в присутствии гематина *IXb* и кислорода не привело к образованию эпоксида стильбена, а циклогексен в аналогичных условиях окислялся главным образом по аллильному положению с образованием циклогекс-2-енола и циклогекс-2-енона. В конце концов, промежуточное образование радикала  $\text{OH}$  было доказано в экспериментах с фотохимическим окислением циклогексана кислородом в присутствии гематина *IXb*, активированного УФ-облучением (рис. 5).

Все это свидетельствует в пользу “диоксигеназо-подобного” механизма, отображенного на рис. 6. Первой стадией в нем является фотодиссоциация  $\text{Fe}^{(\text{III})}-\text{OH}$  связи катализатора *IXb*, ведущая к образованию  $\text{Fe}^{(\text{II})}(\text{TDCPP})$  и радикала  $\text{OH}$ . Удаление атома водорода из молекулы циклогексана и

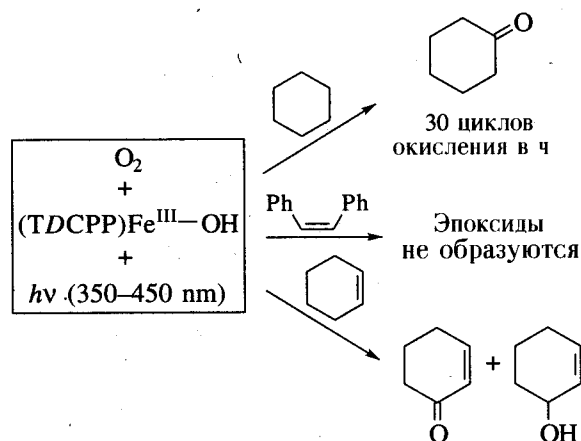


Рис. 5. Окисление углеводородов молекулярным кислородом, катализируемое фотоактивируемым комплексом *IXb*.



взаимодействие циклогексильного радикала с молекулой O<sub>2</sub> приводит к ситуации, когда циклогексилперокси-радикал образуется в непосредственной близости от молекулы Fe<sup>(III)</sup>(TDCPP). Простая рекомбинация этого радикала с Fe<sup>(III)</sup>(TDCPP) приводит к образованию алкилпероксо-Fe<sup>(III)</sup> комплекса, который, как известно, подвергается быстрому дегидрированию с образованием циклогексанона и регенерации исходного (TDCPP) Fe<sup>(III)</sup>-ОН катализатора [106]. Таким образом, окисление циклогексана в этой системе совершенно отличается от окисления, катализируемого Cyt P-450 и моделирующими его системами. Коренные различия таковы:

- (1) образование в качестве конечного продукта циклогексанона вместо циклогексанола;
- (2) активной частицей является радикал OH вместо Fe(V)=O. Это объясняет, почему Fe(TDCPP)OH – O<sub>2</sub> – УФ-свет система в отличие от монооксигеназо-подобной не эпоксирует алкены.

Механизм, представленный на рис. 6 [107], включает в себя присоединение 2-х атомов кислорода к субстрату и влияние на промежуточный пероксорадикал Fe(II) катализатора, что позволяет объяснить селективное образование циклогексанона.

Ключевая стадия окисления алканов молекулярным O<sub>2</sub>, указанная на рис. 5, это фотоактивация связи Fe<sup>(III)</sup>-ОН, ведущая к отрыву активного радикала OH. Такое гомолитическое расщепление (TDCPP)Fe<sup>(III)</sup>-ОН – IXb не происходит при простом нагревании раствора Fe(TDCPP)OH в насыщенном кислородом циклогексане при 80°C, о чем можно судить по отсутствию циклогексанона

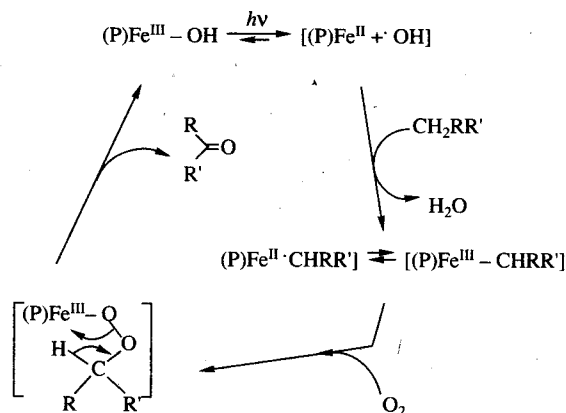


Рис. 6. Диоксигеназный механизм окисления алканов в кетоны молекулярным кислородом, катализируемый фотоактивированным гематином IXb (X = OH).

и циклогексанола после 20 ч обработки в этих условиях. Вероятно, длина связи (TDCPP)Fe<sup>(III)</sup>-ОН слишком велика для гомолитического распада при простом нагревании. Однако можно предположить, что подобный гомолитический разрыв связи (порфирин)Fe(III)-ОН может быть облегчен в случае порфиринов “третьего поколения”, главным образом из-за их большей способности стабилизировать Fe(II) состояние за счет электроноакцепторных α-заместителей. Обнаружено, что нагрев насыщенного кислородом раствора железного комплекса TDCPP Cl<sub>8</sub>P (XIX) в циклооктане или циклогексане до ~80°C приводит к значительному окислению этих алканов в соответствующие кетоны и спирты (рис. 7). В отсутствие металлопорфирина реакция не идет.

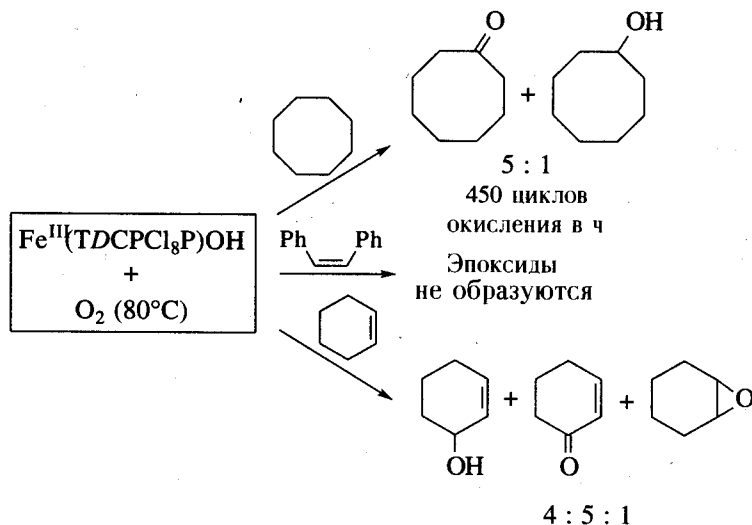


Рис. 7. Окисление углеводородов кислородом, катализируемое Fe(TDCP)Cl<sub>8</sub>-OH (XIX) при 80°C.

Ряд параметров этой реакции схож с ранее наблюдаемыми для системы  $[\text{Fe}(\text{TDCPP})\text{-OH-O}_2\text{-УФ-свет}]$ . Алканы окислялись в кетоны и спирты с преимущественным образованием кетонов. Алкены же, подобные *цис*-стильбену, не эпоксируются, а алкены, содержащие аллильную С-Н связь, окисляются, главным образом, по аллильному положению. Все это приводит к предположению об идентичности активной частицы (радикала OH) как для  $[\text{Fe}(\text{TDCPP})\text{-OH-O}_2\text{-УФ-свет}]$ , так и для  $[\text{Fe}(\text{TDCPPCl}_8\text{P})\text{-OH-O}_2\text{-нагрев}]$  систем, и идентичности каталитических циклов при окислении алканов этими двумя методами (рис. 6 и 7). Главное отличие между этими каталитическими циклами заключается в первой стадии: гомолитическое расщепление связи Fe(III)-O происходит либо термически, либо фотохимически. Таким образом, диоксигеназный механизм окисления алканов молекулярным кислородом в присутствии каталитических количеств  $\text{Fe}(\text{TDCPPCl}_8\text{P})\text{OH}$  может объяснить, по крайней мере частично, результаты недавно опубликованного окисления алканов, таких как пропана и изобутана, молекулярным кислородом в присутствии железопорфиринов второго и третьего поколения [108].

## 2. ГЕТЕРОГЕННОЕ ГИДРОКСИЛИРОВАНИЕ

### 2.1. Использование органических полимеров линейной и сетчатой структуры

В пионерской работе, посвященной иммобилизованным металлокомплексным катализаторам окисления, марганцевые комплексы тетраарилпорфиринов иммобилизовывали на полиизоцианате [109]. Содержание металлопорфирина составило 1.5 мас. %, что соответствовало примерно одной молекуле катализатора на одну цепь полимера. Эти иммобилизованные порфирины проявляли хорошую каталитическую ак-

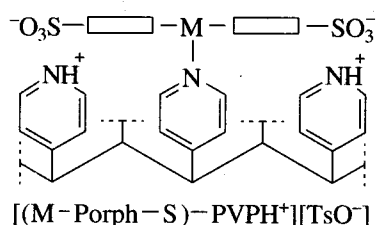


Рис. 8. Схематическое представление металлопорфирина, содержащего периферические сульфогруппы, иммобилизованного на поли-4-винилпиридине. Пиридиновый остаток полимера связывает центральный атом металла подобно аксиальному лиганду, а сульфогруппы создают дополнительное электростатическое взаимодействие порфирина с полимером.

тивность при эпоксидировании олефинов гипохлоритом натрия в присутствии 4-метилпиридина в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ . Как и ожидалось, начальные скорости реакции были ниже, чем в случае растворимых катализаторов. Сообщалось об эпоксидировании 2,5-дигидрофурана  $\text{NaOCl}$  в присутствии закрепленного на полимере водорастворимого Мп-порфирина [110].

Железный комплекс мезо-5-(*n*-аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфирина (XX), связанный амидной связью с модифицированным поли(метил-*L*-глутаматом) [111], катализирует *пара*-гидроксилирование анилина  $\text{H}_2\text{O}_2$  и эпоксидирование олефинов в системе  $\text{O}_2\text{-NaBH}_4$ . Гидроксилирование анилина осуществлялось также и с использованием  $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  и гемина, солубилизованного в полиэтиленгликольалкиламиновых мицеллах [112].

ТРР-гемин *Pa*, распределенный в широкопористом полимере 4-винилпиридина, стирола и дивинилбензола (PVP-24) (25.6 м<sup>2</sup>/г) окислял циклогексанол с числом каталитических циклов (количество молей окисленного продукта на моль катализатора в ч) 20.6. Окислителем служил пероксид водорода, получаемый *in situ* взаимодействием металлического палладия на  $\text{SiO}_2$  с газобразными  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2$ , подаваемыми в реакционное пространство. Не иммобилизованный гемин *Pa* в этих условиях достигал только 4.77 каталитических циклов в час [113]. Введение остатков сульфокислоты в мезо-фенильные группы порфиринового лиганда позволило получить более прочно связанные конъюгаты порфиринов (XXI, XXII) с поливинилпиридином и амберлитом IRA-900. С помощью катализаторов такого вида (рис. 8) можно было эффективно окислять адамантан PhIO в адамантанол-1 и -2 [114], а также модель лигнина XI в воде и буферных растворах действием  $\text{KHSO}_5$  [115].

Взаимодействие полигалогенированных металлопорфиринов с полистиролом, несущим аминогруппы, приводило к катализаторам, весьма активным при гидроксировании алканов PhIO [116]. Марганцевые комплексы порфиринов, иммобилизованных на пленках сульфосодержащих перфторполимеров, в присутствии азотистых оснований оказались более активны и стабильны, чем не иммобилизованные, при окислении холестерина [117].

### 2.2. Применение ионообменных смол

Один из простых методов получения иммобилизованных на твердом носителе металлопорфиринов основан на способности порфириновых комплексов, содержащих остатки сульфокислот к сильной физической адсорбции на анионообменных смолах [118-120]. Достаточно, например,

обработать смолу в  $\text{NO}_3$ -форме раствором металлокомплекса тетрасульфофенилпорфирина (TSPP) (XXIII) в смеси ацетон–вода в течение 10 ч, как после этого металлопорфирины с твердой фазы не удаляются ни ацетоном, ни 1 М раствором  $\text{NaCl}$ . Приготовленный таким образом Mn-ТФПС/Amberlite IRA 900 является хорошим катализатором дисмутации  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Тот же катализатор проявляет и высокую пероксидазную активность, как, например, в случае соокисления 4-аминоантипирина и фенола пероксидом водорода [121]. Эта реакция удобна для аналитиков, поскольку контролируется электронной спектроскопией и дает очень точный метод для титрования разбавленных растворов  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Вместо фенола в реакции этого типа можно использовать N,N-диэтиланилин [122].

Марганцевый и железный комплексы порфирина XXIII, нанесенные на Амберлит, являются эффективными катализаторами лигниназных процессов, и при этом значительно более устойчивы, чем соответствующие растворимые металлопорфириновые катализаторы [123]. При повторном использовании Mn-TSPP/Amberlite/Py в окислении вератрилового спирта  $\text{KHSO}_5$  его каталитическая активность составляла 95% от исходной. Пероксидазная активность Mn-TSPP/Amberlite в отсутствие пиридина невысока. Вообще, в случае Mn-порфиринов проксимальный лиганд играет ключевую роль в образовании и реакционной способности высоковалентных оксо-интермедиатов. Однако присутствие свободного пиридина в реакционной смеси зачастую нежелательно. С другой стороны, создание сульфированных порфиринов с пиридиновым лигандом, ковалентно связанным с самим макроциклом, требует многостадийного синтеза. В качестве выхода предлагалось использовать в качестве носителя легко доступный сополимер дивинилбензола и 4-винилпиридина, легко адсорбирующий сульфированные Mn-порфирины. В модельных экспериментах по окислению лигнина достигалась очень высокая каталитическая активность MnТФПС в отсутствие свободного пиридина, причем один и тот же образец катализатора при трехкратном использовании обнаруживал до 90% своей первоначальной активности. Дополнительным преимуществом этой системы является возможность проведения окисления при низких pH, когда активность Mn-TSPP/Amberlite резко падает ввиду протонирования пиридина [115].

Возможна и противоположная комбинация: катионный порфирин на катионите типа Dowex MSCI [124, 125]. Так, Fe-TMePyP (IIIa) на Dowex катализировал эпоксирирование циклооктена PhIO в метаноле. Однако каталитическая активность такого нанесенного катализатора была не-

высока, что объяснялось перпендикулярной ориентацией молекул порфирина к поверхности полимера и самоокислением порфирина вследствие его агрегации [126]. Намного более высокую оксигеназную активность наблюдали при изучении сульфированных Mn-порфиринов, нанесенных на метилированный поливинилпиридин [127], в гидроксигировании циклооктана.

Сульфированные Mn-порфирины с объемистыми электроноакцепторными заместителями успешно адсорбировались на коллоидных частицах, получаемых эмульсионной полимеризацией хлорметилстиролов с дивинилбензолом и их последующей кватернизацией  $\text{Me}_3\text{N}$  [128]. Такие металлопорфириновые коллоиды более активны при каталитическом эпоксирировании стирола, нежели те же металлокомплексы порфиринов в водном растворе. Сообщалось об использовании обратных мицелл в качестве носителей для сульфированного железного комплекса тетра(о,о-дихлорфенил)порфирина при окислении холестерина  $\text{H}_2\text{O}_2$  [129].

### 2.3. Использование цеолитов

Цеолиты, как слабые неорганические катиониты, способны сорбировать на своей поверхности катионы металлопорфиринов, таких как TMePyP. Сообщалось, что таким образом на поверхность цеолитового порошка удалось сорбировать из водного раствора оловянный комплекс TMePyP (IIIc), достигнув концентрации  $1.1 \times 10^{-5}$  моль/г цеолита [130], однако для размещения во внутренних полостях цеолитов молекула порфирина слишком велика. Оригинальный подход к решению задачи по размещению металлокомплексных соединений внутри цеолитовой структуры получил условное название “кораблик в бутылке”. Подобно тому, как для размещения модели кораблика в бутылке с узким горлом туда вводят его малоразмерные детали, во внутренние полости NaY-цеолита доставлялись реагенты, которые на месте образовывали молекулу металлопорфирина или металлофталоцианина. Так, при кипячении пиррола, ацетальдегида и Fe(II)-Y-цеолита в метаноле образовывался железный комплекс мезо-тетраметилпорфирина, заключенный в мезопорах цеолита; при использовании фталимида и аммиака в аналогичных условиях это дало фталоцианин железа, инкапсулированный в цеолитах типа NaX и NaY. Такие катализаторы обнаружили значительную активность при окислении PhIO алканов, причем оказались способны селективно окислять циклогексан в присутствии циклодекана [131].

Другой способ помещения катализатора внутри полостей цеолита заключается в синтезе алюмосиликата вокруг молекул металлофталоциани-

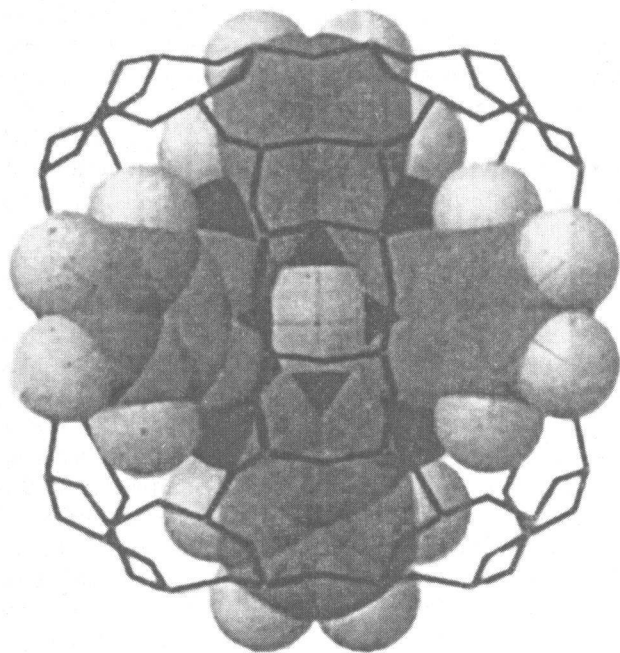


Рис. 9. Молекулярная модель Ru-F<sub>16</sub> Фталоцианина в ячейке NaX цеолита.

на, путем соосаждения геля состава  $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (3 : 1 : 3.6 : 141) в присутствии Ru(II) перфторфталоцианина (аддукта с CO) (рис. 9).

Сам по себе рутениевый комплекс фталоцианина быстро разрушается при окислении циклогексана *трет*-бутилгидропероксидом. Его перфтор-производное – более стабильно, однако инкапсулированный в цеолите RuF<sub>16</sub>ФЦ, по крайней мере, в 10 раз более активен, чем гомогенный катализатор. Циклогексан в его присутствии окислялся преимущественно до кетона со скоростью около 3000 каталитических циклов в день и деактивация катализатора не наблюдалась после 20000 актов. Инкорпорирование комплекса внутри цеолита повышало селективность образования циклогексанона с 67 до 98%, по отношению к гомогенному катализатору, а при окислении смеси циклогексан – циклододекан окислялся почти один циклогексан (2933 каталитических циклов в день против 295) [132, 133].

#### 2.4. Применение оксида кремния и оксидов металлов

Оксиды типа  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  хорошо сорбируют полярные металлопорфирины катионного типа (IIIa–c) и инертны к действию любых окислителей, поэтому они привлекли к себе внимание при изучении нанесенных порфириновых катализаторов окисления алканов.

Mn-TMePyP (IIIb), адсорбированный на  $\text{SiO}_2$ , весьма эффективно катализировал эпоксидование циклооктена (выход до 95%) и окисления цик-

логексана в спирт и кетон (в соотношении 6.5 : 1) PhIO [134, 135]. Другой подход к иммобилизации металлопорфирина на оксиде заключался в образовании связи комплекса и имидазольного остатка, ковалентно соединенного с  $\text{SiO}_2$  [136], однако нанесенный таким образом Mn-TRP (IIIb) обеспечивал сравнительно низкие выходы при окислении циклогексана  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Кобальтовые комплексы порфиринов аналогичным образом иммобилизованные на силикагеле весьма эффективно катализировали окисление меркаптанов и сульфидов в сульфоксиды молекулярным кислородом [137, 138].

Сообщалось также, что Mn-TRuP, нанесенный на силоксановый полимер, катализирует окисление циклогексена кислородом в присутствии  $\text{NaNH}_4$ , причем основным продуктом является циклогексенон, а число каталитических циклов достигает 14000 [139].

#### 2.5. Глины

В качестве подходящих минеральных подложек для нанесенных катализаторов могут выступать и глины [140]. Металлопорфирины легко иммобилизуются на глинах [141] и при этом эффективно катализируют эпоксидование олефинов и гидроксирование алканов PhIO [142]. Mn-TRuP прочнее адсорбируется на монтмориллоните, чем на  $\text{SiO}_2$ , и проявляет при этом большую каталитическую активность. Сообщалось об электрокаталитическом окислении углеводородов в присутствии Mn-порфиринов, нанесенных на монтмориллонит [143].

#### 2.6. Полимерные металлопорфирины

Своеобразный подход к иммобилизации металлопорфиринов основан на непосредственной полимеризации самих порфириновых фрагментов. Так, учитывая способность  $\text{C}_6\text{F}_5$ -групп металлопорфиринов к нуклеофильному замещению [144], можно получить полимерный полигалогенированный металлопорфириновый катализатор. Например, взаимодействием  $\text{Na}_2\text{S}$  с железным комплексом VIIIb получают черный нерастворимый полимер, который эффективно катализирует гидроксирование циклогексана  $\text{C}_6\text{F}_5\text{IO}$  [145].

Сообщается также, что медный комплекс продукта полконденсации мезо-тетра(*n*-гидроксифенил)порфирина с *m*-бензолдисульфохлоридом (XXIV) обладает каталитической активностью в окислении этилбензола и циклогексена кислородом в отсутствие растворителя [146].

Последнее десятилетие стало временем бурного роста интереса к возможностям окислительной функционализации насыщенных углеводородов на синтетических металлопорфириновых катализаторах. Применение каталитических

процессов такого рода при синтезе ценных, малотоннажных химических продуктов уже сейчас становится принципиально возможным, несмотря на высокую стоимость порфириновых катализаторов; производство же их в промышленном масштабе может радикально изменить ситуацию. При этом некоторые традиционно малоэффективные процессы оксигенирования парафинов могут быть заменены на новые, аналогичные идущим в живой клетке, с участием "искусственных ферментов" по своей активности и долговечности сравнявшихся или превзошедших природные аналоги.

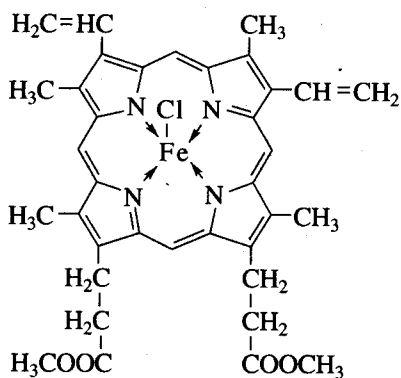
Исследования синтетических металлопорфиринов ныне представляют собой поле взаимопроникновения научных интересов в области органической, неорганической химии, катализа и молекулярной биологии и несут как новые открытия в области реакций окисления, так и новые техноло-

гии разложения токсичных отходов, получения новых лекарственных форм, реагентов, применяемых в молекулярной биологии и многое другое.

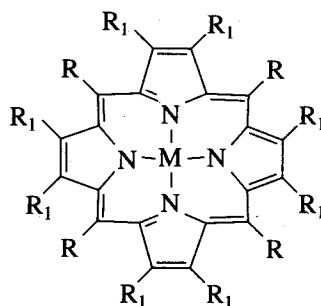
Настоящий обзор, охватывая малую часть фундаментальных и прикладных исследований, посвященных свойствам этих замечательных соединений, в некоторой степени может дать представление об уровне разработок, достигнутых при решении одной из частных задач использования металлопорфиринов в катализе, именно – окислительной функционализации насыщенных углеводородов на металлокомплексных катализаторах порфиринового ряда:

### ПРИЛОЖЕНИЕ

Ниже приведена структура соединений, рассматриваемых в тексте.

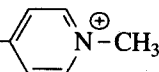


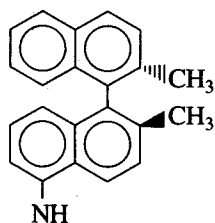
I. Протогемин;



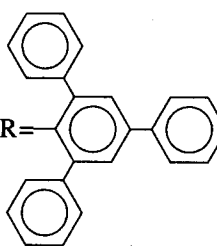
II-X, XIV-XIX, XXI-XXIII

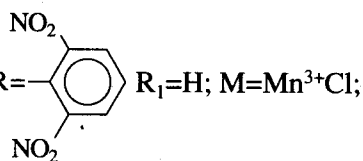
II.  $R=C_6H_5$ ,  $R_1=H$ ; a)  $M=Fe^{3+}X^-$ , b)  $M=Mn^{3+}X^-$

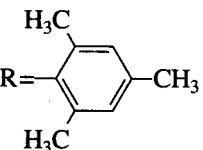
III.  $R=$    $R_1=H$ , a)  $M=Fe^{3+}Cl$ ;  
b)  $M=Mn^{3+}Cl$ ; c)  $M=Sn^{4+}$ ;

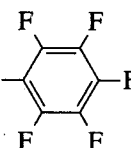


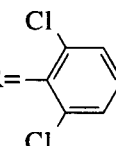
IV.  $R=$    $R_1=H$ ;  $M=Fe^{3+}Cl$ ;

V.  $R=$    $R_1=H$ ;  $M=Fe^{3+}Cl$ ;



VII.  $R=$    $R_1=H$ ; a)  $M=Mn^{3+}Cl$ ,  
b)  $M=Fe^{3+}Cl$ ;

VIII.  $R=$    $R_1=H$ ; (a)  $M=Mn^{3+}$ ,  
(b)  $M=Fe^{3+}$ ;

IX.  $R=$    $R_1=H$ ,  $M=$  (a)  $Mn^{3+}Cl$ ,  
(b)  $M=Fe^{3+}X^-$ ;

33. *Traylor T.G., Hill K.W., Fann W.P. et al.* Aliphatic Hydroxylation Catalyzed by Iron(III) Porphyrins. // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. V. 114. № 4. P. 1308.
34. *Bartoli J.F., Brigaud O., Battioni P., Mansuy D.* Hydroxylation of Linear Alkanes Catalysed by Iron Porphyrins: Particular Efficacy and Regioselectivity of Perhalogenated Porphyrins // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1991. P. 440.
35. *Suslick K., Cook B., Fox M.* Shape-Selective Alkane Hydroxylation // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1985. № 9. P. 580.
36. *Cook B.R., Reinert T.J., Suslick K.S.* Shape-Selective Alkane Hydroxylation by Metalloporphyrin Catalysts // *J. Am. Chem. Soc.* 1986. V. 108. № 23. P. 7281.
37. *Grieko P.A., Stuk T.L.* Remote Oxidation of Unactivated C-H Bonds in Steroids via Oxometalloporphyrins // *J. Am. Chem. Soc.* 1990. V. 112. № 21. P. 7799.
38. *Quintana C.A., Assink R.A., Shelnutz J.A.* Synthesis and Spectroscopic Characterization of Bis-Pocket Porphyrins: Tetrakis(2,6-dinitrophenyl)porphyrin and Catalytic Activity of a Manganese(III) Chloride Derivative in Alkane Oxidation // *Inorg. Chem.* 1989. V. 28. № 18. P. 3421.
39. *Hoffmann P., Robert A., Meunier B.* Preparation and Catalytic Activities of the Manganese and Iron Derivatives of Br8TMP and Cl12TMP, Two Robust Porphyrin Ligands Obtained by Halogenation of Tetramesitylporphyrin // *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1992. V. 129. P. 85.
40. *Hill C.L., Smegal J.A., Henly T.J.* Catalytic Replacement of Unactivated Alkane Carbon-hydrogen Bonds with Carbon-X (X = Nitrogen, Oxygen, Chlorine, Bromine or Iodine). Coupling of Intermolecular Hydrocarbon Activation by Mn(III) TPPX Complexes with Phase-Transfer Catalysis // *J. Org. Chem.* 1983. V. 48. № 19. P. 3277.
41. *Khanna R.K., Pauling T.M., Vajpayee D.* Selectivities in Biomimetic Atom Abstraction Reactions Tetrahedron Lett. 1991. V. 32. № 31. P. 3759.
42. *Che C.M., Chung W.C.J.* Catalysed Epoxidation and Hydroxylation of Alkanes by Osmium (III)-Porphyrin Complexes // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1986. P. 386.
43. *Nam W., Valentine J.S.* Zinc (II) Complexes and Aluminum (III) porphyrin Complexes Catalyze the Epoxidation of Olefins by Iodosylbenzene // *J. Am. Chem. Soc.* 1990. V. 112. № 12. P. 4977.
44. *Nam W., Valentine J.S.* Zinc (II) Complexes and Aluminum (III) porphyrin Complexes Catalyze the Epoxidation of Olefins by Iodosylbenzene. Additions and Corrections // *J. Am. Chem. Soc.* 1991. V. 113. № 19. P. 7449.
45. *Meunier B.* Metalloporphyrins as Versatile Catalysts for Oxidation Reactions and Oxidative DNA Cleavage // *Chem. Rev.* 1992. V. 92. № 6. P. 1420 and references therein.
46. *Tabushi I., Koga N.* Synergetic Combination of Catalysis of the Phase Transfer-Electron Transfer Type for the Oxidation of Alcohols or Hydrocarbons // *Tetrahedron Lett.* 1979. № 38. P. 3681.
47. *De Poorter B., Ricci M., Bortolini O., Meunier B.* Catalytic Hydroxylation of Saturated Hydrocarbons with the Sodium Hypohalite/Manganese Porphyrin System // *J. Mol. Catal.* 1985. V. 31. № 2. P. 221.
48. *Сорокин А.Б., Хенкин А.М., Шилов А.Е.* Влияние оснований на окисление алканов гипохлоритом натрия при катализе тетраметзилпорфирином Fe(III); ускорение и изменение селективности реакции // *Кинетика и катализ.* 1992. Т. 33. № 3. С. 524.
49. *Banfi S., Montanari F., Penso M. et al.* NaOCl Olefin Epoxidations Catalyzed by Mn-Porphyrins under Two-Phase Conditions. Influence of Structural Factors on the Stability, Catalytic Activity and Selectivity of Porphyrins // *Gazz. Chim. Ital.* 1987. V. 117. № 11. P. 689.
50. *Сорокин А.Б., Хенкин А.М.* Гидрокселирование насыщенных углеводородов в системе NaOCl-железопорфирин в условиях межфазного катализа // *Кинетика и катализ.* 1989. Т. 30. № 2. С. 315.
51. *Sorokin A.B., Khenkin A.M.* The Contribution of Tunneling to High Values of Kinetic Isotope Effect in Aliphatic Hydroxylation by a Cytochrome P-450 Model. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1990. № 1. P. 45.
52. *Сорокин А.Б., Шилов А.Е., Хенкин А.М.* Высокое значение кинетического изотопного эффекта при гидрокселировании циклогексана, катализируемом порфиринами железа // *Кинетика и катализ.* 1988. Т. 29. № 4. С. 1021.
53. *Sorokin A., Robert A., Meunier B.* Intramolecular Kinetic Isotope Effects in Alkane Hydroxylations Catalyzed by Manganese and Iron Porphyrin Complexes // *J. Am. Chem. Soc.* 1993. V. 115. № 16. P. 7293.
54. *Collman J.P., Tanaka H., Hembre R.T., Brauman J.I.* Metalloporphyrin Catalyzed Oxidation of Saturated Hydrocarbons with Sodium Chlorite // *J. Am. Chem. Soc.* 1990. V. 112. № 9. P. 3689.
55. *Walling C.* Fenton's Reagent Revisited // *Acc. Chem. Res.* 1975. V. 8. № 4. P. 125.
56. *Sugimoto H., Sawyer D.T.* Iron(II) Induced Activation of Hydroperoxides for the Dehydrogenation and Monooxygenation of Organic Substrates in Acetonitrile // *J. Am. Chem. Soc.* 1985. V. 107. № 20. P. 5712.
57. *Shimidzu T., Iyoda T., Kanda N.* Hydroxylation of Phenylalanine by Aqueous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the Presence of an Artificial Water-Soluble Iron Porphyrin Complex // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1981. № 23. P. 1206.
58. *Brook M.A., Castle L., Lindsay Smith J.R. et al.* Aromatic Hydroxylation. Part 7. Oxidation of Some Benzenoid Compounds by Iron Compounds and Hydrogen Peroxide with the Aromatic Compound Acting as Substrate and Solvent. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 1982. № 4-6. P. 687.
59. *Battioni P., Renaud J.P., Bartoli J.F., Mansuy D.* Hydroxylation of Alkanes by Hydrogen Peroxide: an Efficient System using Manganese Porphyrins as Catalysts // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1986. № 4. P. 341.
60. *Battioni P., Renaud J.P., Bartoli J.F. et al.* Monooxygenase-like Oxidation of Hydrocarbons by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Catalyzed by Manganese Porphyrins and Imidazole: Selection of the Best Catalytic System and Nature of the Active Oxygen Species // *J. Am. Chem. Soc.* 1988. V. 110. P. 8462.
61. *Banfi S., Maiocchi A., Moggi A. et al.* Hydrogen Peroxide Oxygenation of Alkanes Catalysed by Manganese(III)-Tetraarylporphyrins: the Remarkable Co-Catalytic Effect of Lipophilic Carboxylic Acids and Heterocyclic Bases. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1990. № 24. P. 1794.

62. Anelli P.L., Banfi S., Montanari F., Quici S. Synergistic Effect of Lipophilic Carboxylic Acids and Heterocyclic Axial Ligands in Alkene Epoxidation by Hydrogen Peroxide Catalysed by Manganese (III) Tetra-Aryl Porphyrins // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1989. № 12. P. 779.
63. Banfi S., Legramandi F., Montanari F. et al. Biomimetic Models of Cytochrome P-450. A Doubly Tailed Manganese(III)-Tetraarylporphyrin; an Extremely Efficient Catalyst for Hydrocarbon Oxygenations promoted by 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1991. № 18. P. 1285.
64. Tsuchiya S., Seno M. Novel Synthetic Method of Phenol from Benzene Catalysed by Perfluorinated Hemin // Chem. Lett. 1989. № 2. P. 263.
65. Artaud I., Ben-Aziza Kh., Mansuy D. Iron Porphyrin-Catalyzed Oxidation of 1,2-Dimethoxyarenes: A Discussion of the Different Reactions Involved and the Competition Between the Formation of Methoxyquinones or Muconic Dimethyl Esters // J. Org. Chem., 1993. V 58. № 12. P. 3373.
66. Mansuy D., Bartoli J.F., Momenteau M. Alkane Hydroxylation Catalyzed by Metalloporphyrins: Evidence for Different Active Oxygen Species with Alkylhydroperoxides and Iodosobenzene as Oxidants // Tetrahedron Lett. 1982. V. 23. № 27. P. 2781.
67. Gopinath E., Bruice T.C. Dynamics of Reaction of [meso-Tetrakis(2,6-dimethyl-3-sulfonatophenyl) porphinato] Iron(III) Hydrate with Various Alkyl Hydroperoxides in Aqueous Solution. 4. Comparison of Kinetic Parameters and D<sub>2</sub>O Solvent Isotope Effect // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. № 16. P. 6090.
68. Bruice T.C. Reactions of Hydroperoxides with Metallo-tetraphenylporphyrins in Aqueous Solutions // Acc. Chem. Res. 1991. V. 24. № 8. P. 243.
69. Saussine L., Brazi E., Robine A. et al. Cobalt (III) Alkylperoxy Complexes. Synthesis, X-Ray Structure, and Role in the Catalytic Decomposition of Alkyl Hydroperoxides and in the Hydroxylation of Hydrocarbons // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. № 12. P. 3534.
70. Fish R.H., Fong R.H., Vincent J.B., Christou G. Carbon-Hydrogen Activation Chemistry: Hydroxylation of C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> and Cyclo-C<sub>6</sub> Hydrocarbons by Manganese Cluster Catalysts with a Mono-Oxygen Transfer Reagent // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1988. № 23. P. 1504.
71. Vincent J.B., Huffman J.C., Christou G. Modeling the Dinuclear Sites of Iron Biomolecules: Synthesis and Properties of Fe<sub>2</sub>O(OAc)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(biPy)<sub>2</sub> and Its Use as an Alkane Activation Catalyst // J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110. № 20. P. 6898.
72. Sarneski J.E., Michos D., Thorp H. et al. Alkyl Hydroperoxide Oxidation of Alkanes and Alkenes with a Highly Active Mn Catalyst // Tetrahedron Lett. 1991. V. 32. № 9. P. 1153.
73. Ведерников А.Н. и др. Каталитическое окисление насыщенных ароматических углеводородов трет-бутилгидропероксидом в присутствии порфириновых комплексов редкоземельных металлов // Докл. акад. наук 1993. Т. 330. С. 200.
74. Higuchi T. et al. Heterolytic O—O Bond Cleavage of Peroxy Acid and Effective Alkane Hydroxylation in Hydrophobic Solvent Mediated by an Iron Porphyrin Coordinated by Thiolate Anion as a Model for Cytochrome P-450 // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. № 16. P. 7551.
75. De Poorter B., Ricci M., Meunier B. Oxone as Oxygen Donor in the Catalytic Hydroxylation of Saturated Hydrocarbons // Tetrahedron Lett. 1985. V. 26. № 37. P. 4459.
76. Bolzonella E., Campestrini S., Di Furia F., Ghiotti P. Hydrocarbon Oxidation with Ph<sub>4</sub>PSO<sub>5</sub> Catalyzed by Manganese (III) Porphyrins in Homogeneous Solution // J. Phys. Organ. Chemistry. 1996. V. 9. P. 539.
77. Hoffmann P., Labat G., Robert A., Meunier B. Highly Selective Bromination of Tetramesitylporphyrin: an Easy Access to Robust Metalloporphyrins, M-Br<sub>8</sub>TMP and M-Br<sub>8</sub>TMPS. Examples of application in catalytic oxygenation and oxidation reactions // Tetrahedron Lett. 1990. V. 31. № 14. P. 1991.
78. Barton D.H.R., Halley F., Ozbalik N. et al. On the Mechanism of the Gif-Orsay Systems for the Selective Substitution of Saturated Hydrocarbons // New J. Chem. 1989. V. 13. № 3. P. 177.
79. Robert A., Meunier B. Oxygenation of Hydrocarbons by KHSO<sub>5</sub> Catalyzed by Manganese Porphyrin Complexes // New J. Chem. 1988. V. 12. № 11. P. 885.
80. Hoffmann P., Robert A., Meunier B. Preparation and Catalytic Activities of the Manganese and Iron derivatives of Br<sub>8</sub>TMP and Cl<sub>12</sub>TMP, two Robust Porphyrin Ligands obtained by Halogenation of Tetramesitylporphyrin // Bull. Soc. Chim. France 1992. V. 129. P. 85.
81. Bernadou J., Gelas P., Meunier B. Hydroxylating Activity of Water-Soluble Manganese Porphyrin Associated with Potassium Hydrogen Persulfate: Formation of 8-Hydroxyadenosine-5'-monophosphate from AMP // Tetrahedron Lett. 1988. V. 29. № 50. P. 6615.
82. Meunier B., Labat G., Hoffmann P., Series J.-L. Meso-Tetraphenylporphyrins Phenyle Substitues: Pat. 2550826Fr.
83. Bernadou J., Bonnafous M., Labat G., Meunier B. Model Systems for Metabolism Studies – Biomimetic Oxidation of Acetaminophen and Ellipticine Derivatives with Water-Soluble Metalloporphyrins Associated to Potassium Monopersulfate // Drug Metabolism and Disposition 1991. V.19. Iss. 2 P. 360.
84. Vidal M., Bonnafous M., Defrance S. et al. Model Systems for Oxidative Drug Metabolism Studies. Catalytic Behavior of Water-Soluble Metalloporphyrins Depends on Both the Intrinsic Robustness of the Catalyst and the Nature of Substrates // Drug Metab. Dispos. 1993. V. 21. № 5. P. 811.
85. Labat G., Series J.L., Meunier B. Oxidative Degradation of Aromatic Pollutants with Porphyrin-Based Ligninase Model Compounds // Angew. Chem. Int. Ed. Eng. 1990. V. 29. № 12. P. 1488.
86. Mello R., Fiorentino M., Fusco C., Curci R. Oxidation by Methyl(Trifluoromethyl) Dioxirane. 2. Oxyfunctionalization of Saturated Hydrocarbons // J. Am. Chem. Soc. 1989. V. 111. № 17. P. 6749.
87. Querci C., Ricci M. Hydroxylation of Saturated Hydrocarbons by Magnesium Monoperoxyphthalate Catalyzed by Manganese Porphyrins // Tetrahedron Lett. 1990. V. 31. № 12. P. 1779.
88. Murray R.I., Sligar S.G. Oxidative Cleavage of 1-Phenyl-1,2-ethanediol by 4-Cyano-N,N-dimethylaniline N-Oxide and Chloro(5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato)chromium (III); A Model for Cholesterol Side-

- Chain Cleavage by Cytochrome P-450 // *J. Am. Chem. Soc.* 1991. V. 107. № 7. P. 2186.
89. *Ohtake H., Higuchi T., Hirobe M.* Highly Efficient Oxidation of Alkanes and Alkyl Alcohols with Heteroaromatic N-Oxides Catalyzed by Ruthenium Porphyrins // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. V. 114. № 26. 10660.
  90. *Шульпин Г.Б., Кац М.М., Козлов Ю.Н.* Окисление бензола и алкилбензолов триоксидом ксенона, катализируемое оксосоединениями Cr(VI) и порфириновыми комплексами Mn и Fe. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1988. Т. 37. № 11. С. 2396.
  91. *Dufour-Ricroch M.N., Gaudemer A.* Reactions de Composés Indoliques Aves L'Oxygene Moleculaire en Presence de Metalloporphyrines // *Tetrahedron Lett.* 1976. № 45. P. 4079.
  92. *Ichida K., Soma M., Naito S. et al.* Manganese Phthalocyanine as a Model Tryptophan-2,3-Dioxygenase // *Chem. Lett.* 1978. № 5. P. 471.
  93. *Ellis P.E., Lyons J.E.* Effect of Axial Azide on the Selective, Low Temperature Metalloporphyrin-Catalysed Reactions of Isobutane with Molecular Oxygen // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1989. № 16. P. 1187.
  94. *Ellis P.E., Lyons J.E.* Selective Low Temperature Hydroxylation of Isobutane by Molecular Oxygen Catalyzed by an Iron Perhaloporphyrin Complex // *Catal. Lett.* 1991. V. 8. № 1. P. 45.
  95. *Bartoli J.F. et al.* Synthesis and Remarkable Properties of Iron beta-Polynitroporphyrins as Catalysts for Monooxygenation Reactions // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1994. № 1. P. 23.
  96. *Tabushi I., Yazaki A.* P-450-Type Dioxygen Activation Using H<sub>2</sub>/Colloidal Pt as an Efficient Electron Donor // *J. Am. Chem. Soc.* 1981. V. 103. № 24. P. 7371.
  97. *Tabushi I., Morimitsu K.* Catalytic Hydroxylation on Aromatic Rings by Use of an Artificial P-450 System Assisted by Acid and Acid Anhydride // *Tetrahedron Lett.* 1986. V. 27. № 1. P. 51.
  98. *Mansuy D., Fontecave M., Bartoli J.F.* Mono-oxygenase-like Dioxygen Activation Leading to Alkane Hydroxylation and Olefin Epoxidation by an Mn III (porphyrin) – Ascorbate Biphasic System // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1983. № 6. P. 253.
  99. *Fontecave M., Mansuy D.* Monooxygenase-Like Oxidation of Olefins and Alkanes Catalyzed by Manganese Porphyrins: Composition of Systems Involving Either O<sub>2</sub> and Ascorbate or Iodosylbenzene. *Tetrahedron* // 1984. V. 40. № 21. P. 4297.
  100. *Battioni P., Bartoli J.F., Leduc P. et al.* New and Efficient Biomimetic System for Hydrocarbon Oxidation by Dioxygen using Manganese Porphyrins, Imidazole, and Zinc // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1987. P. 791.
  101. *Lu W.Y. et al.* Selective Oxygenation of Hydrocarbons and Sulfoxidation of Thioethers by Dioxygen with a Mn-based Cytochrome P-450 Model System Using Zn as Electron Donor // *New J. Chem.* 1992. V. 16. P. 621.
  102. *Karasevich E.I., Khenkin A.M., Shilov A.E.* A Chemical Model of Cytochrome P-450: Mono-Oxygenase-Like Activation of Dioxygen. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1987. № 10. P. 731.
  103. *Groves J.T., Watanabe Y., McMurry T.J.* Oxygen Activation by Metalloporphyrins. Formation and Decomposition of an Acylperoxymanganese (III) Complex // *J. Am. Chem. Soc.* 1983. V. 105. № 13. P. 4489.
  104. *Khenkin A.M., Shteinman A.A.* The Mechanism of Oxidation of Alkanes by Peroxo Complexes of Iron Porphyrins in the Presence of Acylating Agents: A Model for Activation of O<sub>2</sub> by Cytochrome P-450 // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1984. № 18. P. 1219.
  105. *Maldotti A., Bartocci C., Amadelli R. et al.* Oxidation of Alkanes by Dioxygen Catalyzed by Photoactivated Iron Porphyrins // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1991. № 20. P. 1487.
  106. *Bartocci C., Maldotti A., Varani G. et al.* Photoredox and Photocatalytic Characteristics of Various Iron meso-Tetraarylporphyrins // *Inorg. Chem.* 1991. V. 30. № 6. 1255.
  107. *Mansuy D.* Activation of alkanes: the biomimetic approach. // *Coordination Chemistry Reviews.* 1993. V. 125. P. 129.
  108. *Lyons E.J., Ellis P.E., Wagner R.W. et al.* Air-Oxidation of Light Alkanes by First-Row Transition Metals in Macrocyclic Ligand Environments. / Symposium on Natural Gas Upgrading II Presented before The Division of Petroleum Chemistry, Inc. American Chemical Society, San Francisco Meeting, April 5–10. 1992. P. 307.
  109. *Van der Made A.W., Smeets J.W.H. et al.* Olefin Epoxidation by a Mono-Oxygenase Model. Effect of Site Isolation // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1983. № 21. P. 1204.
  110. *Wohrle D., Gitzel J. et al.* Synthesis, Redox Behavior, Sensitizer Activity and Oxygen Transfer of Covalently Bound Polymeric Porphyrins // *J. Macromol. Sci. Chem.* 1988. V. A25. № 10/11. P. 1227.
  111. *Mori T. et al.* Synthesis and Cytochrome P-450-Like Reactivity of Polypeptide-Bound Porphinatoiron (III) // *Tetrahedron Lett.* 1985. V. 26. № 45. P. 5555.
  112. *Smith T.D., Gaunt R., Ruzic I.* Hydroxylation of Aniline by Hemin-Thiol Compounds Solubilized by Non-Ionic Detergents: A Model System of Cytochrome P-450 // *Inorg. Chim. Acta* 1983. V. 78. № 3. P. 103.
  113. *Ki-Won Jun, Eun-Kyung Shim, Sang-Eon Park, Kyu-Wan Lee.* Cyclohexane Oxydations by an Iron-Palladium Bicatlytic System; Soluble Catalysts and Polymer Supported Catalysts // *Bull. Korean Chem. Soc.* 1995. V. 16. № 5. P. 398.
  114. *Meunier B., Campestrini S.* Oxygenation Reactions Catalyzed by Supported Sulfonated Porphyrins // *ACS Symp. Ser.*, 1993. V. 523 (Catalytic Selective Oxidation). P. 58.
  115. *Pattou D., Labat G., Defrance S. et al.* Preparation, Catalytic Activity of Supported Metalloporphyrin Catalysts on Polyvinylpyridine Polymers and Related Molecular Modelling Studies (Case of Proximal Ligand Provided by the Polymer Itself) // *Bull. Soc. Chim. France.* 1994. V. 131. P. 78.
  116. *Battioni P., Bartoli J.F., Mansuy D. et al.* An Easy Access to Polyhalogenated Metalloporphyrins Covalently Bound to Polymeric Supports as Efficient Catalysts for Hydrocarbon Oxidation // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1992. № 15. P. 1051.
  117. *Solovieva A.B. et al.* Polymer Sulfofluoride Films as Carriers for Metalloporphyrin Catalysts // *React. Polym.* 1991. V. 16. № 1. P. 9.



118. Saito Y., Mifume M. et al. A Biomimetic Reactive Polymer: Anion Exchange Resins Modified with Metal-tetrakis (sulfophenyl)porphyrines and Their Catalase-Like Activity // *React. Polym.* 1986. V. 4. № 3. P. 243.
119. Saito Y., Mifume M. et al. Catalase-Like Catalytic Activity of Ion-Exchange Resins Modified with Metalloporphyrins // *Chem. Pharm. Bull.* 1986. V. 34. № 7. P. 2885.
120. Tanaka H., Nakagawa T. et al. Development of Functional Resins by Modification to Analytical Chemistry // *Pure Appl. Chem.* 1987. V. 59. № 4. P. 573.
121. Saito Y., Mifume M. Determination of Hydrogen Peroxide with Phenol and 4-Aminoantipyrine by the Use of a Resin Modified with Manganese-Tetrakis(sulfophenyl)porphyrine // *Anal. Sci.* 1987. V. 3. № 2. P. 171.
122. Saito Y., Mifume M. et al. Peroxidase-Like Catalytic Activity of Anion-Exchange Resins Modified with Metalloporphyrins in the Dye Formation Reaction of N,N-diethylaniline with 4-Aminoantipyrine by Hydrogen Peroxide // *Chem. Pharm. Bull.* 1987. V. 35. № 2. P. 869.
123. Labat G., Meunier B. Efficient Ligninase Models Based on Water-Soluble Manganese- and Iron-Porphyrin Complexes Associated to Potassium Monopersulfate // *New J. Chem.* 1989. V. 13. № 12. P. 801.
124. Leonard D.R., Lindsay Smith J.R. Model Systems for Cytochrome P-450 Dependent Mono-oxygenases. Part 7. Alkene Epoxidation by Iodosylbenzene Catalyzed by Ionic Iron (III) Tetraarylporphyrins Supported on Ion-Exchange Resins // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* 1990. № 11. P. 1917.
125. Leonard D.R., Lindsay Smith J.R. Model Systems for Cytochrome P-450 Dependent Mono-oxygenases. Part 8. A Study of the Epoxidation of (Z)-Cyclooctene by Iodosylbenzene Catalyzed by Cationic Iron (III) Tetra(N-methylpyridyl)-porphyrins Adsorbed on Dowex MSC1 // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* 1991. № 1. P. 25.
126. Korber F.C.F., Lindsay Smith J.R. et al. Crystal Structure of Monomeric Hydrated Iron (III) 5,10,15,20-Tetra(N-methyl-4-pyridinio)porphyrin Pentachloride an Ionic Haem Model // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1991. № 12. P. 3291.
127. Campestrini S., Meunier B. Olefin Epoxidation and Alkane Hydroxylation Catalyzed by Robust Sulfonated Manganese and Iron Porphyrins Supported on Cationic Ion-Exchange Resins *Inorg. Chem.*, 1992. V. 31. № 11. P. 1999.
128. Turk H., Ford W.T. Epoxidation of Styrene with Aqueous Hypochlorite Catalyzed by a Manganese (III) Porphyrin Bound to Colloidal Anion-Exchange Particles // *J. Org. Chem.* 1991. V. 56. № 3. P. 1253.
129. Chauhan S.M.S., Ray P.C., Satapathy S., Vijayarathavan B. Biomimetic oxidation of cholesterol and related sterols by chemical model for horseradish peroxidase (HRP) in AOT reverse micelles *Indian J. Chem.*, 1992. V. 31B. Dec. P. 837.
130. Le Guern F., Bied-Charreton C., Faure J. Singlet Oxygen Production Using Porphyrins Immobilized on Mineral Supports // *Bull. Soc. Chim. France* 1993. V. 130. P. 131-134.
131. Herron N. et al. A Highly Selective Zeolite Catalysts for Hydrocarbon Oxidation. A Completely Inorganic Mimic of the Alkane  $\omega$ -Hydroxylation // *J. Am. Chem. Soc.* 1987. V. 109. № 9. P. 2837.
132. Balkus K.J., Eissa M., Levado R. Oxidation of Alkanes Catalyzed by Zeolite-Encapsulated Perfluorinated Ruthenium Phthalocyanines // *J. Am. Chem. Soc.* 1995. V. 117. № 43. P. 10753.
133. Balkus K.J., Eissa M., Levado R. The Synthesis and Reactivity of Zeolite NaX Encapsulated Ruthenium Perfluorophthalocyanines // *Synthesis of Porous Materials / Eds. M.L. Occelli et al. Marcel Dekker.* 1996. P. 363.
134. Battioni P. et al. Mono-oxygenase-like Oxidation of Hydrocarbons Using Supported Manganese-Porphyrin Catalysts: Beneficial Effects of a Silica Support for Alkane Hydroxylation // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1989. № 16. P. 1149.
135. Barloy L., Lallier J.P. Battioni P. et al. Manganese Porphyrins Adsorbed or Intercalated in Different Mineral Matrices: Preparation and Compared Properties as Catalysts for Alkene and Alkane Oxidation *New J. Chem.*, 1992. V. 16. № 1-2. P. 71.
136. Tatsumi L. et al. Hydroxylation of Alkanes Catalyzed by Manganese Tetraphenylporphyrin Immobilized on Imidazole-Modified Silica Gel // *Chem. Lett.* 1989. № 3. P. 419.
137. Buck T., Bohlen H., Wohrle D. et al. Influence of Substituents and Ligand of Various Cobalt (II) Porphyrin derivatives coordinately bonded to silica on the oxidation of merkaptan. // *J. Mol. Catal.* 1993. V. 80. P. 253.
138. Pautet F., Daudon M. Reactions on Solid Supports - Oxidation of Sulfides to Sulfoxides Catalyzed by Metalloporphyrins Supported on Silica-Gel // *Tetrahedron Lett.* 1991. V. 132. № 11. P. 1457.
139. Hilal H.S. et al. Investigation of the Catalytic Activity of Poly(siloxane)-Supported Tetra(4-pyridyl)porphyrinato Manganese (III) in Olefin Oxidation Reactions // *J. Mol. Catal.* 1993. V. 81. № 2. P. 157.
140. Laszlo P. Chemical Reactions on Clays // *Science* 1987. V. 235. № 20. P. 1473.
141. Kameyama H. et al. Intercalation of Co(II) meso-Tetrakis (1-methyl-4-pyridyl)porphyrin into Montmorillonite // *Chem. Lett.* 1988. № 7. P. 1117.
142. Barloy L., Battioni P., Mansuy D. Manganese Porphyrins Supported on Montmorillonite as Hydrocarbon Mono-oxygenation Catalysts: Particular Efficacy for Linear Alkane Hydroxylation // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1990. № 19. P. 1365.
143. Gaillon L., Bedioui F., Devynck J., Battioni P. Electroassisted biomimetic oxidation of hydrocarbons by molecular oxygen catalyzed by manganese porphyrin complexes intercalated into montmorillonite // *J. Mol. Catal.* 1993. V. 78. № 2. P. L23.
144. Kadish K.N. et al. Syntheses and Spectroscopic Characterization of  $\{T(p\text{-Me}_2\text{N})\text{F}_4\text{PP}\}\text{H}_2$  and  $\{T(p\text{-Me}_2\text{N})\text{F}_4\text{PP}\}\text{M}$  Where  $T(p\text{-Me}_2\text{N})\text{F}_4\text{PP}$  is the Dianion of Porphyrin and  $\text{M} = \text{Co(III)}, \text{Cu(II)}$ , or  $\text{Ni(II)}$ . Structures  $\{T(p\text{-Me}_2\text{N})\text{F}_4\text{PP}\}\text{Co}$  and (meso-Tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrinato)cobalt(II),  $\text{TF}_3\text{PP}(\text{Co})$  // *J. Am. Chem. Soc.* 1990. V. 112. № 23. P. 8364.
145. Traylor T.G. et al. Polymeric Polyhalogenated Metalloporphyrin Catalysts for Hydroxylation of Alkanes and Epoxidation of Alkenes // *J. Am. Chem. Soc.* 1991. V. 113. № 20. P. 7821.
146. Wang R.M., Wang Y.P. Synthesis of Polymeric Metalloporphyrin and Their Catalytic Activity in the Oxidation. // *Chemistry Letters* 1993. Iss 5. P. 855.

УДК 541.453

## НЕКОТОРЫЕ ИТОГИ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ ГЕЛЬ-ИММОБИЛИЗОВАННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ (ОБЗОР)

© 2000 г. В. И. Сметанюк, А. В. Иванюк, **А. И. Прудников**

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

Поступила в редакцию 28.07.99 г.

Подведены основные итоги 25-летних исследований в области металлокомплексных гель-иммобилизованных каталитических систем (ГИКС). Побудительным мотивом для их создания явилось осознание того, что обладающие богатейшими химическими возможностями гомогенные металлокомплексные каталитические системы имеют ограниченные перспективы практического применения вследствие низкой технологичности и высокой экологической опасности процессов на их основе. Создание ГИКС позволило в определенной степени преодолеть эти недостатки. ГИКС представляют собой нанокластеры комплексов переходных металлов с полимерными лигандами, диспергированные в объеме полимерной матрицы. Матрица ограниченно набухает в жидкой реакционной среде, образуя гель. Поэтому ГИКС проницаемы для растворимых реагентов и продуктов реакции. Важнейшая отличительная особенность ГИКС состоит в том, что их конструирование осуществляется на трех уровнях. Первый – микроуровень – относится к структуре иммобилизованных активных центров ГИКС. Ее принципиальное отличие от структуры аналогичных гомогенных металлокомплексных активных центров состоит в том, что в ГИКС в роли лигандов выступают полярные полимеры (макролиганды). Это обеспечивает высокую стабильность ГИКС (время работы 1000–2000 ч), способность к многократной регенерации, прочность связывания переходного металла, исключаящую его вымывание в раствор. Второй – субмикроуровень – относится к морфологической структуре ГИКС, которая обеспечивает максимальную доступность активных центров и эффективный массо- и теплообмен. Третий – макроуровень – ответственен за придание ГИКС заданной формы макроскопических тел, обеспечивающей контакт с внешней жидкой реакционной средой и простоту отделения ГИКС от продуктов реакции. Детально изучены каталитические свойства никелевых ГИКС в реакциях ди- и олигомеризации низкомолекулярных олефинов. Установлена зависимость селективности их действия от уровня структурной организации каталитического комплекса. Впервые показано, что система межцепных водородных или донорно-акцепторных связей в макролиганде может выступать в роли внешнего лиганда. Впервые в мировой практике в опытно-промышленном масштабе (до 1 т/ч) реализован процесс синтеза олигомеров пропилена на никелевых ГИКС как альтернатива процессу на фосфорнокислотных катализаторах. Доказана высокая экологическая безопасность указанного ГИКС-процесса. На основании накопленного опыта сделан аргументированный вывод о том, что принцип гель-иммобилизации будет лежать в основе эффективных, экологически безопасных технологий жидкофазных процессов XXI века.

В начале 70-х годов в ИНХС им. А.В. Топчиева АН СССР были начаты работы по конструированию металлокомплексных каталитических систем нового типа, названных гель-иммобилизованными катализаторами [1–3]. Они объединяют в себе важнейшие свойства гомогенных металлокомплексных и традиционных гетерогенных катализаторов. Потребность в создании такого рода каталитических систем диктовалась как минимум двумя обстоятельствами: во-первых, наметившимся кризисом в бурно развивавшейся области гомогенного металлокомплексного катализа, связанным с органически присущими этому классу катализаторов недостатками при их использовании на практике, в первую очередь низкой стабильностью, сложностью отделения от продук-

тов реакции и необходимостью дезактивации остатков катализатора, влекущей за собой проблемы экологического порядка; во-вторых, тем, что возможности традиционных гетерогенных катализаторов для осуществления новых реакций и создания новых процессов были в значительной мере исчерпаны.

Приступая к конструированию гель-иммобилизованных каталитических систем (ГИКС), авторы в первую очередь сознательно ограничили область их использования реакциями, протекающими в жидкой фазе. Исходя из этого был сформулирован ряд основных требований к каталитическим и технологическим свойствам ГИКС. Среди них важнейшими являются: обеспечение

максимальной доступности активных центров для молекул субстрата и эффективного массо- и теплообмена вблизи активных центров; высокая стойкость к механическим и тепловым воздействиям; высокая стабильность каталитического действия во времени; сохранение возможностей гомогенных металлокомплексных каталитических систем в части разнообразия реакций, протекающих под их влиянием; простота отделения ГИКС от продуктов реакции; прочность связывания каталитического комплекса, достаточная для предотвращения "вымывания" его компонентов в реакционный раствор, и обеспечивающая эффективность технологии и экологическую безопасность ГИКС-процессов.

За четверть века исследований ГИКС в своем развитии прошли ряд этапов. На первом этапе были сформулированы принципы конструирования ГИКС, синтезированы образцы ГИКС и на примере реакций ди-, олиго-, полимеризации и гидрогенизации олефинов и диенов определены основные свойства ГИКС [4–6].

ГИКС представляют собой нанокластеры комплексов переходных металлов с полимерными лигандами, диспергированные в объеме полимерной матрицы. Матрица ограниченно набухает в реакционной среде, т.е. образует гель. Поэтому ГИКС проницаемы для растворимых реагентов и продуктов реакции.

Результаты систематических исследований титановых ГИКС в высокотемпературной (растворной) полимеризации этилена и никелевых ГИКС в димеризации этилена и пропилена были обобщены в [6–9]. Основным вывод, который может быть сделан на основании результатов, полученных на этом этапе исследований, заключается в том, что предложенная и реализованная конструкция ГИКС обеспечила решение задач, поставленных при их конструировании. Исследованные ГИКС обладали высокими удельной и интегральной производительностью, стабильностью каталитического действия во времени, способностью к многократной регенерации при отравлении активных центров примесями в сырье, высокой механической прочностью в условиях интенсивного перемешивания, прочностью связывания компонентов каталитического комплекса в объеме частиц ГИКС, простотой отделения последних от продуктов реакции и пр.

Полученные результаты позволили с полным основанием утверждать, что на основе ГИКС могут быть созданы высокоэффективные и экологически безопасные нефтехимические процессы, протекающие в жидкой фазе. Поэтому на следующем этапе основным направлением исследований было создание реального производства на базе ГИКС. Наиболее значимый на этом направлении результат был достигнут совместно с ОАО

"Нижнекамскнефтехим". На основании данных, полученных в лабораторных условиях и на пилотной проточно-циркуляционной установке, была спроектирована, построена и пущена опытно-промышленная установка синтеза ди-, три- и тетрамеров пропилена на никелевых ГИКС производительностью 0.25–1.0 т/ч по пропилену. На этой установке был успешно осуществлен ряд непрерывных пробегов продолжительностью 1000–2000 ч. В ходе этих испытаний не наблюдалось "вымывания" никеля. Поэтому производимый на установке олигомеризат не требовал дополнительной очистки, благодаря чему отсутствовали водные стоки. В конце каждого из пробегов удельная каталитическая активность ГИКС практически не отличалась от первоначальной (90–95%). Одновременно была разработана технология производства ГИКС.

Некоторые перспективы практического использования ГИКС рассмотрены с учетом полученных результатов в работе [8].

На вышеуказанных этапах исследования носили во многом пионерский характер, а полученные результаты лишь намечали потенциальные направления дальнейших исследований. Уверенность в больших перспективах практического применения ГИКС-процессов стимулировала проведение новых исследований в области ГИКС, в результате чего было разработано новое поколение полимеров-носителей и никелевых ГИКС на их основе, обладающих еще более высокой прочностью связывания активных центров и повышенной селективностью действия, определен химизм образования олигомеров этилена и пропилена, образующихся при их димеризации, выявлены специфические черты кинетики процессов, протекающих в объеме частиц ГИКС.

Хотя принципы конструирования и функционирования ГИКС, заложенные при их создании, прошли проверку временем и оказались верными, наши собственные представления о самих ГИКС и характере процессов, протекающих под их влиянием, претерпели определенные изменения. Целью настоящей работы является их рассмотрение с позиций сегодняшнего дня.

Первая и важнейшая отличительная особенность ГИКС состоит в том, что конструирование этих систем осуществляется на трех уровнях: микроуровне, субмикроуровне и макроуровне. Первый относится к химической структуре собственно иммобилизованного активного центра; второй – к структуре и морфологии полимера-носителя; третий – к форме макроскопических частиц ГИКС, ответственной за их контакт с реакционной средой и легкость отделения от продуктов реакции.

С химической точки зрения, т.е. на микроуровне, ГИКС построены аналогично гомогенным