

Каталитические системы на основе иммобилизованных порфиринов и металлопорфиринов

А.Б.Соловьева, С.Ф.Тимашев

Институт химической физики им. Н.Н.Семенова Российской академии наук

119991 Москва, ул. Косыгина, 4, факс (095)938–2484

Федеральное государственное унитарное предприятие

«Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я.Карпова»

105064 Москва, ул. Воронцово поле, 10, факс (095)916–1425

Проанализированы основные подходы к получению катализаторов на основе порфиринов и их металлокомплексов, иммобилизованных на полимерных носителях. Перечислены факторы, определяющие каталитическую активность порфиринсодержащих полимерных систем. Рассмотрены каталитические процессы, протекающие с участием таких систем.

Библиография — 99 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1081
II. Иммобилизованные металлокомплексы как фрагменты природных систем	1082
III. Иммобилизованные металлокомплексы в катализе	1083
IV. Типы связи порфиринов при иммобилизации на полимерных носителях	1084
V. Каталитические системы с иммобилизацией металлопорфиринов в мицеллах	1088
VI. Каталитическая активность растворимых и нерастворимых полимерных систем с иммобилизованными порфиринами и их металлокомплексами	1090
VII. Фотохимические процессы с участием напыленных слоев порфиринов	1095
VIII. Заключение	1100

I. Введение

В последние десятилетия ведутся интенсивные работы по созданию металлокомплексных систем, иммобилизованных на различных носителях. К настоящему времени сформулированы основные принципы иммобилизации металлокомплексов (МК) и намечены пути развития этого направления.¹ Следует отметить, что взаимодействие соединений переходных металлов с носителем приводит к ограничению их подвижности, что влияет на скорость, а иногда и на механизм катализируемых реакций. Это необходимо учитывать при получении металлокомплексных катализаторов, закрепленных на различных носителях.

А.Б.Соловьева. Доктор химических наук, заведующая лабораторией модифицированных полимерных систем ИХФ РАН.

Телефон: (095)939–7112, e-mail: anna@polymer.chph.ras.ru

Область научных интересов: катализ с участием порфиринов, модификация полимеров, сканирующая зондовая микроскопия.

С.Ф.Тимашев. Доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией фликкер-шумовой спектроскопии НИФХИ им. Л.Я.Карпова. e-mail: timashev@cc.nifhi.ac.ru

Область научных интересов: анализ хаотических сигналов, физико-химическая кинетика, мембранные процессы.

Дата поступления 21 февраля 2003 г.

Создание иммобилизованных катализаторов с активными центрами, имеющими известное строение и окружение, позволяет лучше понимать механизмы каталитических превращений, осуществлять научно обоснованный выбор катализаторов и прогнозировать каталитический эффект. При этом иммобилизованные катализаторы должны быть устойчивыми, обладать воспроизводимостью функциональных свойств, достаточно удобно отделяться от продуктов реакции.²

При использовании гомогенных металлокомплексных систем каталитическое превращение осуществляется в координационной сфере переходного металла при «стерическом участии» лигандов в перераспределении электронной плотности и образовании промежуточных активированных комплексов. Обычно считается, что в этом случае все металлокомплексы идентичны и степень их доступности для реагентов одинакова. В то же время МК, иммобилизованные на носителях (неорганических, полимерных и др.), обладают, вообще говоря, разной активностью, причем некоторые из комплексов могут оказаться неактивными или даже катализировать побочные реакции.^{1,2} Вместе с тем у иммобилизованных систем есть несомненные преимущества, поскольку их легче отделять от продуктов и возвращать в начало процесса, что особенно важно, когда речь идет о достаточно дорогих металлопорфиринах.

Проблема отделения катализаторов от реакционной смеси стоит настолько остро, что химические процессы на основе гомогенных катализаторов внедряются в производ-

ство очень редко, исключением являются катализаторы Циглера–Натта (полимеризация олефинов), а также катализаторы Уокера–процесса (окисление этилена до ацетальдегида) и процесса Монсанто (карбонилирование метанола до уксусной кислоты).³ Поэтому понятно, почему специалисты всегда искали пути создания катализаторов нового типа, сочетающих в себе достоинства гомогенных и гетерогенных систем.

Новый импульс исследованиям в данной области придало обнаружение уникальных каталитических свойств у систем, образующихся при иммобилизации комплексов переходных металлов на полимерных носителях. Основываясь на знаниях, которые дает изучение функциональной активности МК в природных системах, можно предположить, что поиск эффективных гетерогенных каталитических систем будет ориентирован на придание «привязанным» каталитическим центрам определенной подвижности. Это достигается иммобилизацией функционализированных МК на полимерных носителях как наиболее подвижных. В дальнейшем мы ограничимся рассмотрением лишь такой «привязки». В данном обзоре будет обсужден комплекс проблем, связанных с созданием каталитических систем на основе иммобилизованных порфиринов и металлопорфиринов (МП).

II. Иммобилизованные металлокомплексы как фрагменты природных систем

Явления закрепления низкомолекулярных соединений, в том числе МК, на минеральных или полимерных подложках и участие таких иммобилизованных соединений в различных процессах широко распространены в живой и неживой природе. Так, присутствие ионов в неорганических природных сорбентах, входящих в состав почв и естественных седиментационных отложений, определяет динамику перераспределения элементов в природе, процессы рудообразования, формирования углеродсодержащих полезных ископаемых и пр. Транспорт и ассимиляция ионов металлов в живой природе определяют практически все функции нативных систем, в том числе ферментативные, мышечные, фотосинтетические и т.д.^{1,2}

В частности, металлокомплексы порфиринов катализуют биохимические процессы, обеспечивающие жизнедеятельность организмов. При этом специфическая активность природных гемопroteинов, содержащих протопорфириновый комплекс трехвалентного железа (оксидазы, монооксигеназы, гемоглобин, миоглобин), определяется в первую очередь пространственным расположением боковых функциональных групп полипептидной цепи в области активного центра. В наиболее изученных монооксигеназах — цитохромах P-450, окисляющих в составе микросомальной системы печени ксенобиотики, стероиды и холестерин, — центральный ион Fe(III) гема координируется с имидазольной группой гистидина и тиольной группой цистеина. Удаление из активного центра цитохрома этих аминокислотных остатков приводит к дезактивации фермента. В то же время считается, что в молекуле гемоглобина протопорфирин железа, ответственный за связывание и перенос кислорода во все органы и ткани живых существ, координируется с имидазольными группами двух молекул гистидина. Следует отметить, что в отсутствие координации железа с имидазольными группами кислород с железом не взаимодействует. Кроме того, прочная связь гема с белком реализуется за счет кислотно-основного взаимодействия карбоксильных групп порфирина с боковыми группировками полипептидной цепи.^{4,5}

В качестве примера, иллюстрирующего возможные конформационные изменения в белковой молекуле в области активного металлопорфиринового центра, можно привести классические результаты рентгеноструктурного исследования ферро- и феррицитохрома *c*, выполненного Диккерсоном с соавт.⁶ при разрешении 0.245 (ферроцитохром) и 0.28 нм

(феррицитохром). Цитохром *c* в мембранах митохондрий участвует в процессе переноса электронов по «дыхательной цепи», в процессах окислительного фосфорилирования пищевых продуктов, в результате которых синтезируется универсальный «аккумулятор» энергии в клетке — аденозинтрифосфат (АТФ), при гидролизе которого высвобождается энергия ~ 7 ккал·моль⁻¹. Собственно цитохром *c* представляет собой белок с молекулярной массой $\sim 123\,000$, содержащий 104 аминокислотных остатка. На рис. 1 схематически представлена одна из стереопроекций феррицитохрома *c* и показано, какого типа перестройки происходят в этой системе при восстановлении центрального иона гема.⁷

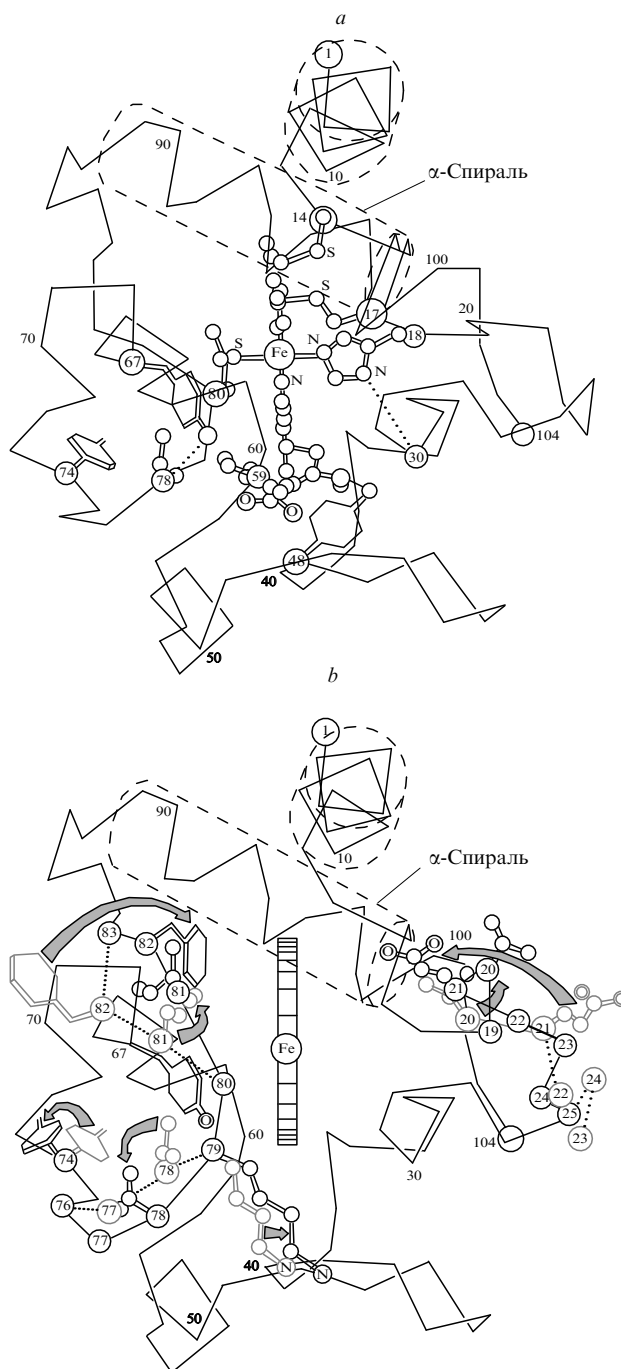


Рис. 1. Одна из стереопроекций схематически изображенной молекулы феррицитохрома *c* (а) и основные структурные изменения (показаны стрелками), произошедшие в результате восстановления феррицитохрома *c* (б).⁷

Как видно из рис. 1, гем связан ковалентными сульфидными связями с цистеинами-14 и -17 белка и координационными связями через атом железа с атомом азота имидазольной группы гистидина-18 и с атомом серы метионина-80. Атом азота имидазольного кольца гистидина-18 участвует в образовании водородной связи с карбоксильной группой пролина-30. При восстановлении феррицитохрома с глобула претерпевает сильные конформационные изменения (рис. 1, *b*), которые не затрагивают только 21 аминокислотный остаток из 104. Тем самым координационные возможности МП при ковалентном связывании с фрагментами биологических систем реализуются в условиях динамической изменчивости «окружения» центрального иона (ЦИ) и плоскости порфиринового цикла в ходе процесса. Природа регулирует каталитические или иные свойства малых молекул, «прикрепляя» их к носителям, формально не принимающим участия в процессе, но влияющим на него опосредованно через образование нековалентных (координационных и водородных) связей, которые зачастую меняют направление и эффективность процесса.

Другой пример конформационных перестроек в биологических макромолекулах при связывании металлов относится к антибиотику валиномицину, впервые синтезированному М.М.Шемякиным в 1963 г. Валиномицин, относящийся к классу циклических депептидов, способен связывать ионы щелочных металлов (в частности, ионы калия) с образованием положительно заряженных липофильных комплексов и осуществлять их каталитический перенос через гидрофобные зоны биологических мембран. При этом моле-

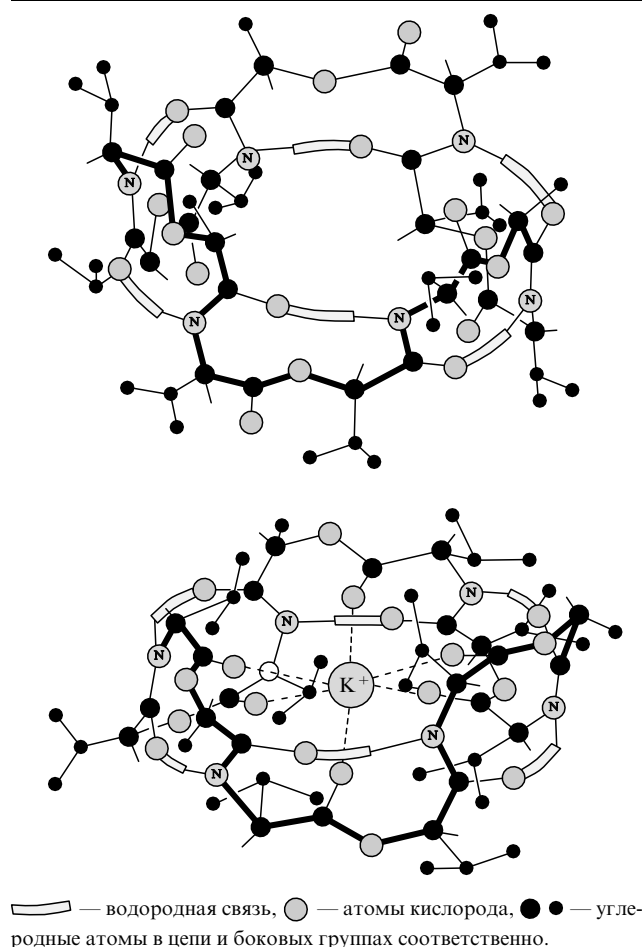


Рис. 2. Конформационные изменения молекулы валиномицина при образовании комплекса с ионом калия.⁸

кула валиномицина претерпевает сложные конформационные перестройки, как это представлено на рис. 2.⁸

Важно подчеркнуть, что знание динамических аспектов функционирования сложных систем *in vivo* представляет не только научный, но и практический интерес (имеется в виду практическая направленность работ по металлокомплексному катализу, в том числе по катализу с участием МП). Очевидно, для наиболее успешного использования металлопорфиринов в практических целях необходимо, подражая природе, иммобилизовать их на различные макромолекулярные носители.

III. Иммобилизованные металлокомплексы в катализе

Вероятно, первые попытки использования МК, связанных с полимерным носителем, в качестве катализаторов относятся к концу 1960-х годов, но уже в 1975 г. фирмы «British Petroleum» и «Mobil Oil Corporation» получили около 2000 патентов на использование таких катализаторов. Первые работы, посвященные применению иммобилизованных МП и металлофталоцианинов (МФЦ) в катализе, появились на 10 лет позже.¹

Иммобилизация может как понижать, так и повышать удельную (приходящуюся на один активный центр) эффективность металлокомплексных катализаторов. В частности, плохая растворимость соединений переходных металлов часто обуславливает их низкую каталитическую активность в гомогенном катализе, тогда как иммобилизация МК на растворимых в данной реакционной среде полимерных носителях может значительно повысить концентрацию МК в растворе и их эффективность в катализе. Изменение активности катализаторов при иммобилизации может быть связано с происходящими в реакционной среде специфическими перестройками полимерной цепи, с изменением стереохимического окружения иона металла и т.д.

В общем случае иммобилизация металлокомплексных соединений на полимерном носителе может способствовать объединению достоинств и устранению недостатков гомогенных и гетерогенных катализаторов. Поиск таких каталитических систем — довольно сложная задача. Для реализации всех потенциальных возможностей каталитических систем на основе иммобилизованных на полимерных носителях МК необходимо накопление опыта по подбору полимерных носителей и методам закрепления МК. При этом на всех этапах создания иммобилизованных катализаторов должна учитываться специфика взаимодействий МК с макромолекулярным носителем.

Известно, что металлоферменты представляют собой высокомолекулярные соединения, в состав активных центров которых входят комплексы переходных металлов с порфиринами или иными лигандами. При этом высокая каталитическая активность ферментов связана с существованием целого ряда согласованных факторов и, прежде всего, со структурным соответствием фермент-субстрат, обусловленным повышенным сродством к субстрату некоторых фрагментов биополимера. Подобные участки белковых макромолекул образуют вблизи активного центра пространственную сетку, форма и размеры которой соответствуют размерам субстрата. Это способствует концентрированию субстрата вблизи активного центра (так называемое субстратное обогащение) и создает благоприятную ориентацию реагирующих молекул. Кроме того, в ферментативном катализе часто реализуется так называемая многоцентровая координация, возникающая в результате дополнительной активации субстрата функциональными группами биополимера.⁹

В наиболее общем виде полимерные носители, используемые для химической иммобилизации МК, должны

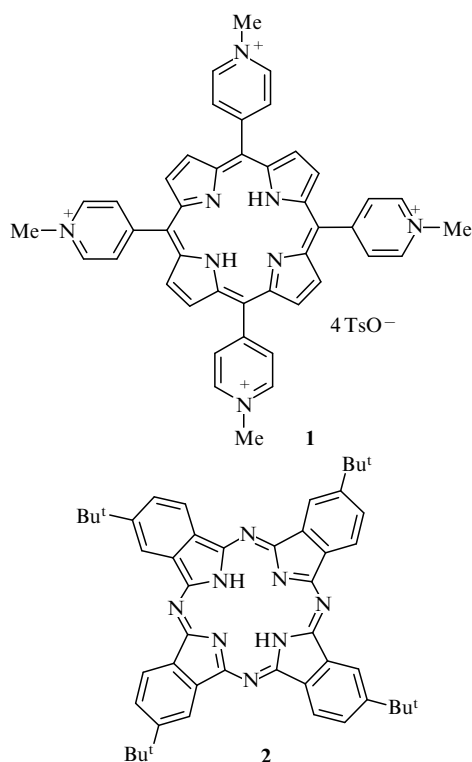
отвечать следующим требованиям: а) иметь достаточное количество реакционноспособных функциональных групп, б) характеризоваться высокой удельной (приходящейся на единицу объема) микропористостью, в) обладать необходимыми физико-механическими свойствами, г) быть химически устойчивыми в условиях катализа и д) обладать инертностью по отношению к продуктам реакции. В зависимости от типа каталитического процесса полимерные носители могут применяться в различных формах — в виде порошков, гранул, волокон, пленок (включая мембраны), набухших гелей. По степени сшивки полимеров-носителей металлополимерные катализаторы (в том числе на основе металлопорфиринов) делятся на три группы — высокосшитые полимеры бисерного типа, приближающиеся по свойствам к неорганическим подложкам; слабосшитые набухающие полимеры гелевого типа; линейные растворимые полимеры, макромолекулярная цепь которых оказывает наиболее выраженное влияние на активность МК.

IV. Типы связи порфиринов при иммобилизации на полимерных носителях

1. Физическое связывание МП с полимерным носителем

Для получения систем МП–полимерный носитель, в которых нет химического связывания между компонентами, обычно используют либо предварительное диспергирование поликристаллического порфирина (в случае нерастворимых порфириновых соединений) в растворе полимера, либо со-растворение полимера и порфирина с последующим отливанием пленки на подходящей поверхности и упариванием растворителя, либо пропитку готовой полимерной пленки раствором порфирина.

Так, для получения бактерицидных фотоактивных систем, генерирующих синглетный кислород, безметалльный 5,10,15,20-тетракис(*N*-метилпиридиний-4-ил)порфирин (1) в форме тозилата импрегнировали в пленки регенерированной целлюлозы.^{10,11} Толщина пленок составляла 50 мкм, процесс проводили при 50°С в воде или водном метаноле.



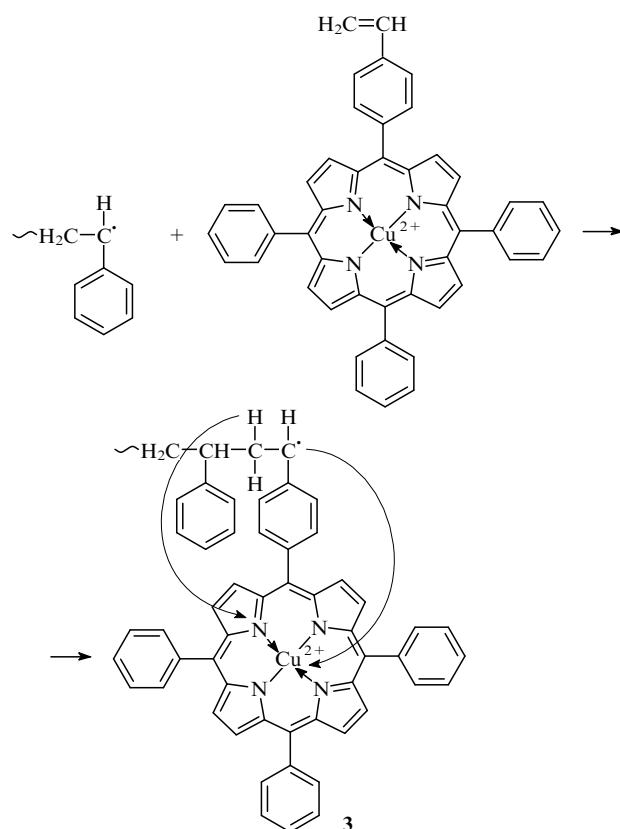
Пленки, содержащие тетра(*трет*-бутил)фталоцианин (2), были приготовлены совместным растворением фталоцианина 2 и диацетата целлюлозы во влажном ацетоне с последующим отливанием пленки на подходящей поверхности.¹¹

В работах^{12–14} для получения порфирин- и фталоцианин-содержащих каталитически активных мембран на основе полидиметилсилоксанов (ПДМС) использовали диспергирование порфиринового или фталоцианинового катализатора, предварительно нанесенного на неорганический носитель (цеолиты с разной степенью пористости), в растворе ПДМС, после чего отливали полимерную пленку. Основное условие равномерного распределения катализатора в матрице — использование достаточно разбавленных растворов полимера. Полученные полимерные системы катализируют селективное эпексидирование углеводов *трет*-бутилгидропероксидом.

Те же авторы^{15–17} предложили еще один способ получения порфиринсодержащих мембран на основе ПДМС. Для этого к смеси преполимера (RTV 615A) и сшивающего агента (RTV 615B) в дихлорметане добавляли раствор порфиринового комплекса марганца или железа в том же растворителе. Смесь перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре и оставляли на ночь. Полимеризацию проводили в вакууме при 150°С. Полученные каталитические системы оказались эффективными в эпексидировании енолов и окислении спиртов в кетоны.^{15–17} Подчеркивалось, что такие композитные каталитические системы, содержащие железопорфирины, могут рассматриваться как простейшие модели цитохрома Р-450.^{18,19}

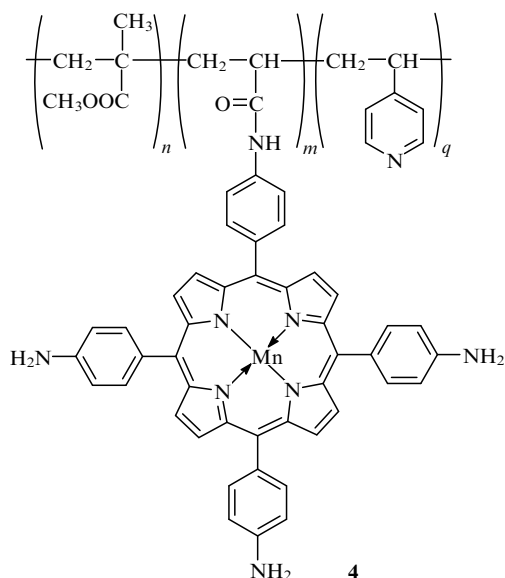
2. Ковалентно связанные металлопорфирины

Ковалентно связанные металлопорфирины чаще всего получают сополимеризацией или полимеризацией порфиринсодержащих мономеров.^{20–31} В частности, в работах^{24–27} описан синтез растворимых в ТГФ сополимеров стирола, метилметакрилата или акрилонитрила с винилтетрафенилпорфирином. Ниже приведена схема получения сополимеров 3 на основе винилпорфиринового комплекса меди и стирола.



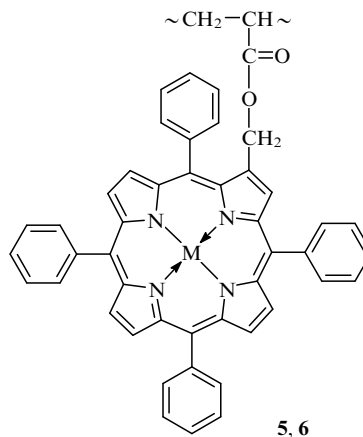
При этом сами винилпорфирины и их металлокомплексы не вступают в реакцию гомополимеризации, что связано либо со стерическими (громоздкие порфириновые заместители), либо с электронными факторами (сопряжение растущего радикала с π -системой порфирина). Указанным способом были получены сополимеры, содержащие тетрафенилпорфирилаты цинка и меди. Содержание МП в полимере составляло 1–2 мол.%, молекулярная масса $M_w \approx 400\,000$. Для увеличения содержания порфириновых звеньев в сополимере необходимо использовать мономеры, в которых двойная связь удалена от макроцикла на большее расстояние.²⁸

В работе²⁹ описан синтез растворимых в хлороформе сополимеров **4** на основе моно-*N*-акрилоилированного тетра(*n*-аминофенил)порфирина марганца (ТАФПМп), винилпиридина и метилметакрилата.



Содержание ТАФПМп в сополимере **4** составляло 3–7 мол.%, $M_w \approx (2.5–4.0) \cdot 10^4$.

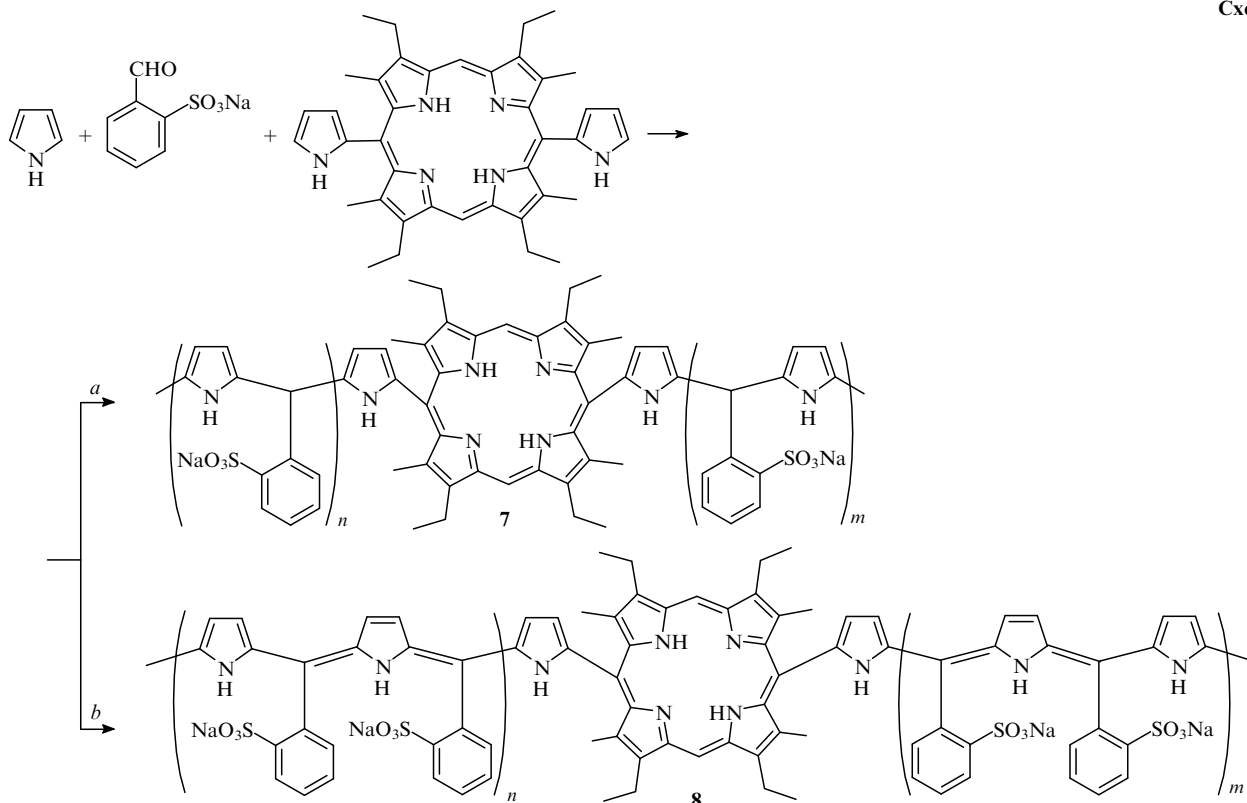
Растворимые в бензоле и хлороформе полиакрилаты **5**, **6** с $M_w \approx (0.7–2.0) \cdot 10^4$, содержащие тетрафенилпорфирилаты меди и ванадила (ТФПСu и ТФПVO), получены радикальной полимеризацией соответствующих мономеров.³⁰ Было обнаружено уменьшение молярного коэффициента экстинкции в полосе Соре полимера по сравнению с мономером и появление новой полосы поглощения при 630 нм, что может быть связано с электронным взаимодействием порфириновых циклов с фрагментами полимерной цепи.



$M = \text{Cu}^{2+}$ (ТФПСu, **5**), VO^{2+} (ТФПVO, **6**).

Для получения катализаторов с контролируемой активностью можно использовать системы **7** и **8**, образующиеся при поликонденсации пиррола, натриевой соли *o*-формилбензолсульфокислоты и дипирролилэтиопорфирина (схема 1).³¹ С помощью этой реакции можно ввести в полимер определенное количество порфирина и получить несопряженный (**7**) или полисопряженный (**8**) порфиринсодержащий полимер.

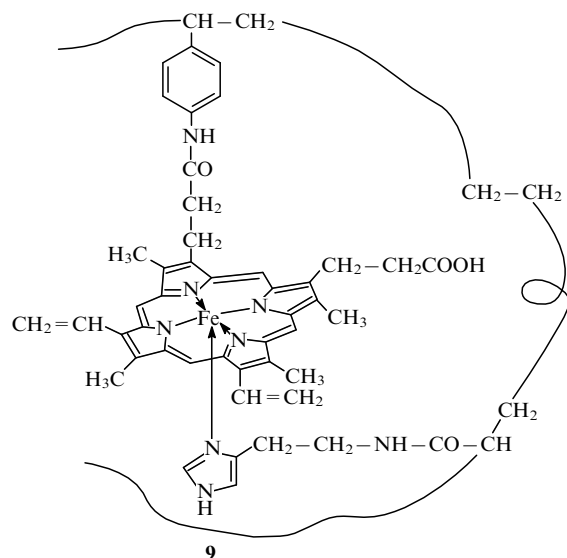
Схема 1



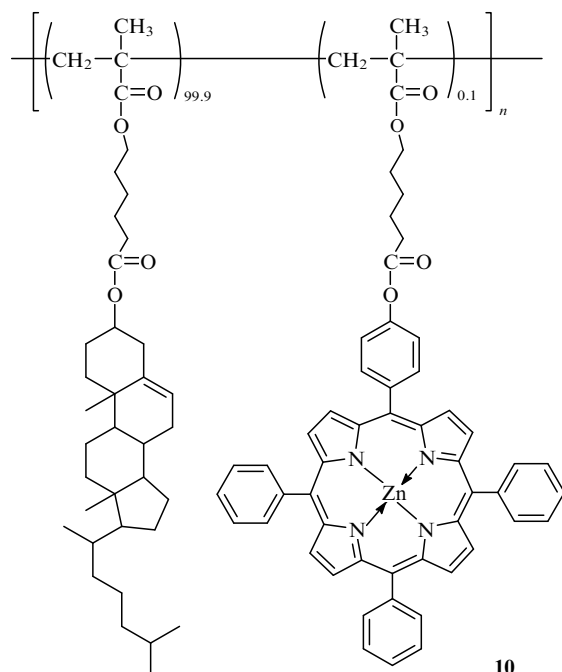
a — H^+ (cat.), ДМФА, комнатная температура, N_2 , 24 или 50 ч; b — H^+ (cat.), ДМФА, комнатная температура, O_2 , 6 дн.

После металлизации такие системы могут оказаться активными в процессах разложения пероксида водорода, окисления фенола и других процессах, протекающих в водных средах.

Описаны также порфириносодержащие полимеры «смешанного типа» (например, **9**).³² В таких полимерах МП ковалентно связываются с полимерным носителем через заместители пиррольных колец порфиринового лиганда, кроме того, центральный ион металла в МП дополнительно координируется функциональными группами полимерной цепи. Ниже приведена структура полимера, модифицированного генином, который ковалентно и координационно связан с полимерной цепью (соединение **9**).³²



Полимеры **10**, содержащие тетрафенилпорфиринат цинка (ТФПЗн) и холестерин, получали сополимеризацией 5-метакрилоилоксигексаноилоксифенил-10,15,20-трифенилпорфирината цинка с холестерилметакрилоилоксигексаноатом.³³

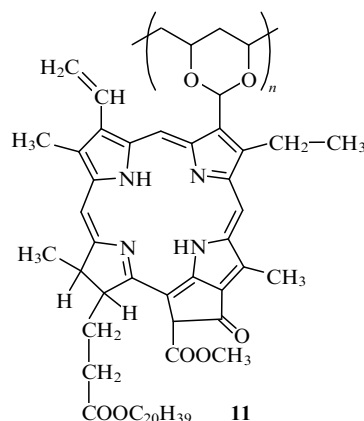


Содержание ТФПЗн в полимерах **10** составляло 0.1 мол. %. Было высказано предположение,³³ что в этом со-

полимере реализуются электронные взаимодействия между холестеринными остатками, приводящие к формированию «полостей», в которых локализуются порфириновые фрагменты.

Полимерные системы, содержащие ковалентно связанные порфирины, можно получать, действуя на полимеры, имеющие функциональные группы (карбоксильные, amino, гидроксильные), порфиринами, содержащими в цикле реакционноспособные заместители. Так, при взаимодействии низкомолекулярного полиэтиленгликоля с мезопорфирином IX, содержащим карбоксильные группы, были получены порфириносодержащие полимеры, эффективные в фотогенерации синглетного кислорода.³⁴

В ряде работ обсуждаются проблемы модификации полимеров металлопорфиринами. В частности, в работах^{35–38} описан синтез полимерных катализаторов на основе поливинилового спирта (ПВС) и ряда природных порфиринов — феофитина *b* (катализатор **11**), родина *g7* и их медных и кобальтовых комплексов.



Полученные катализаторы оказались активными в разложении пероксида водорода в водной среде.^{35, 36}

Довольно простой способ получения порфириносодержащих нерастворимых полимеров был реализован при модификации тетра(аминофенил)порфиринами (ТАФП) хлорметилированного полистирола³⁹ и полибензальдегида,⁴⁰ сшитых дивинилбензолом (рис. 3). Последующее металлизирование этих соединений кобальтовыми или алюминиевыми солями позволило получить соответствующие полимерные МК, используемые для обратимого связывания молекулярного кислорода.

Аналогично были синтезированы полимерные катализаторы на основе хлорметилированного полистирола и ТАФПМн.⁴¹ Этот катализатор оказался активным в эпексидировании алкенов в присутствии имидазола или пиридина.

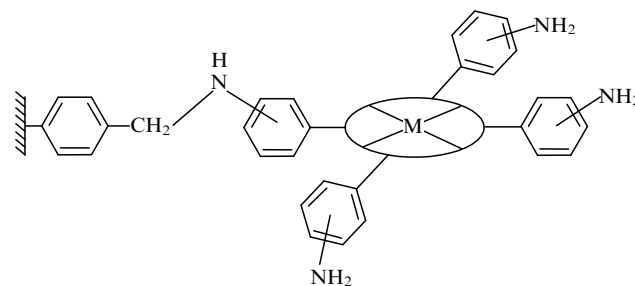
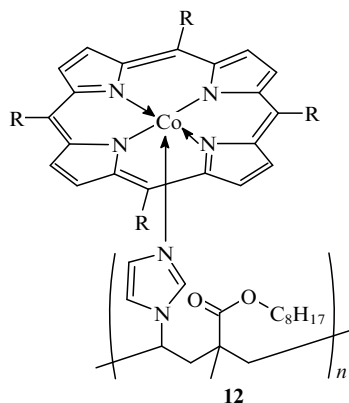


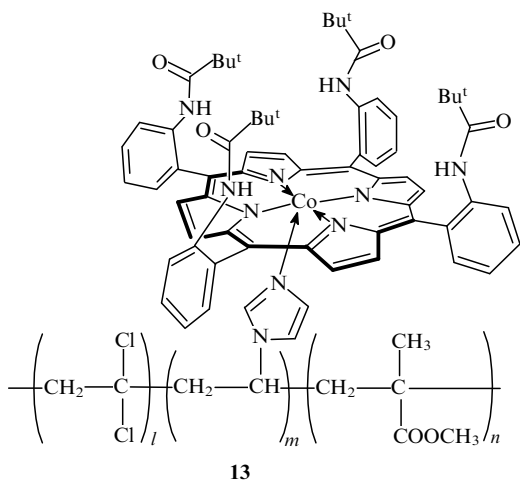
Рис. 3. Структура ТАФП, иммобилизованного на сшитом дивинилбензолом хлорметилированном полистироле.³⁹

3. Металлопорфирины, координационно связанные с полимерной матрицей

Координационная связь МП с полимером осуществляется, как правило, через центральный атом металла. Так, в работе⁴² для получения мембран, селективно пропускающих кислород, использовали порфирилат кобальта, координационно связанный с имидазольным фрагментом сополимера полиоктилметакрилата и 1-винилимидазола (полимер 12).



Мембраны получали из раствора указанных соединений в ацетоне. Этой же группой авторов были синтезированы сополимеры 13 винилидендихлорида, метилметакрилата и винилимидазола, содержащие координационно иммобилизованный порфирилат кобальта.⁴³ Мембраны на основе этого материала также эффективно пропускали кислород (молекулы кислорода переносились через мембрану по прыжковому механизму).



Созданию растворимых в воде полимерных катализаторов на основе металлопорфиринов посвящена еще одна работа этой группы авторов,⁴⁴ в которой описан синтез мицеллярных систем на основе аминопорфиринов (например, на основе содержащего аминогруппы этиопорфирина 14).

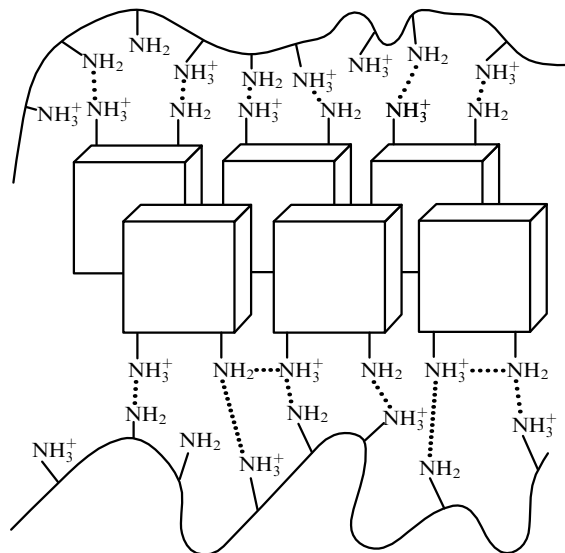
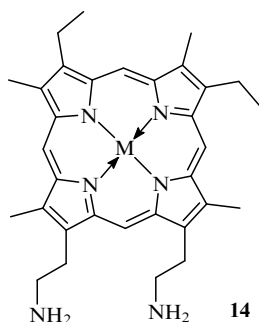
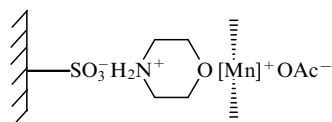


Рис. 4. Структура комплекса, образованного МП 14 и полиаллиламином.⁴⁴

Эти мицеллярные системы стабилизируются полиэлектролитами (полиаллиламином или поливинилсульфатом) за счет образования донорно-акцепторных связей (рис. 4).

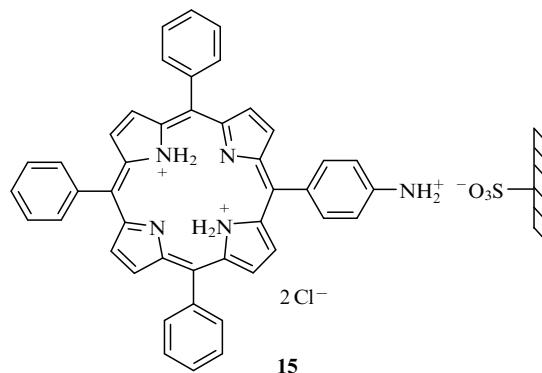
4. Полимерные катализаторы с ионной связью между металлопорфиринами и матрицей

Ионные взаимодействия МП с полимерным носителем реализуются в полимерных катализаторах на основе перфторированных сульфокатионитных полимеров (типа Nafion) в морфолиновой форме и порфиринов марганца.^{45–47} Порфирилаты марганца иммобилизуются на сульфокатионитной мембране типа Nafion через морфолиновый мостик.⁴⁵



Такие системы обладают каталитической активностью в реакциях гидроксирования стероидных олефинов в присутствии морфолина или имидазола.

Следует отметить, что на сульфокатионитных материалах можно закреплять (с образованием ионных связей) и безметалльные порфирины. Так, при иммобилизации 5-(*n*-аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфирина (МАТФП) в протонированной форме на сульфокатионитной матрице был получен полимерный катализатор 15,⁴⁷ активный в фотогенерации синглетного кислорода.⁴⁶



V. Каталитические системы с иммобилизацией металлопорфиринов в мицеллах

Низкая полярность, наличие заряженных групп и связанной воды в структурно-организованных мицеллярных агрегатах позволяет использовать такие системы в качестве аналогов белковой глобулы.⁴⁸ Так, в работе⁴⁹ при окислении органических субстратов кислородсодержащими соединениями в присутствии металлопорфиринов в качестве структурирующих агентов использовали фосфолипидные везикулы, что приводило к значительному увеличению степени конверсии и изменению региоспецифичности реакции. Для металлопорфиринов, иммобилизованных в мицеллярных структурах, была обнаружена монооксигеназная активность,⁵⁰ характерная для ферментов типа Р-450. В работе⁵⁰ изучена кинетика каталитического окисления ненасыщенных углеводов системой МП–восстановитель (NaBH_4)–молекулярный кислород в присутствии мицеллообразующих агентов — ПАВ I (цетилтриметиламмонийбромид в смеси гептан–хлороформ–этанол) и ПАВ II (бис(2-этилгексил)-сульфосукцинат натрия в смеси гептан–этанол). В исследуемых системах наблюдалась экстремальная зависимость удельной константы скорости k_s нецепного окисления холестерина, антрацена и замещенных нафталинов от концентрации ПАВ I и ПАВ II (рис. 5 и 6), причем величина k_s значительно возрастала при изменении концентраций ПАВ I и ПАВ II в диапазоне $0.05 \div 0.30$ и $0.1 \div 1.0$ моль $\cdot$ л⁻¹ соответственно. При отсутствии ПАВ в величину k_s определенный вклад вносят, по-видимому, диффузионные ограничения, при этом процесс идет либо в диффузионной, либо в смешанной диффузионно-кинетической области.

Анализируемая удельная константа скорости k_s определялась по скорости образования продукта (v_p) в начальные моменты времени

$$k_s = \frac{v_p}{[S][Kt]},$$

где $v_p = dQ/dt$ (Q — концентрация продукта, t — время), $[S]$ и $[Kt]$ — концентрации субстрата и катализатора соответственно. В качестве катализатора использовали комплексы тетрафенилпорфирина с марганцем, железом и кобальтом

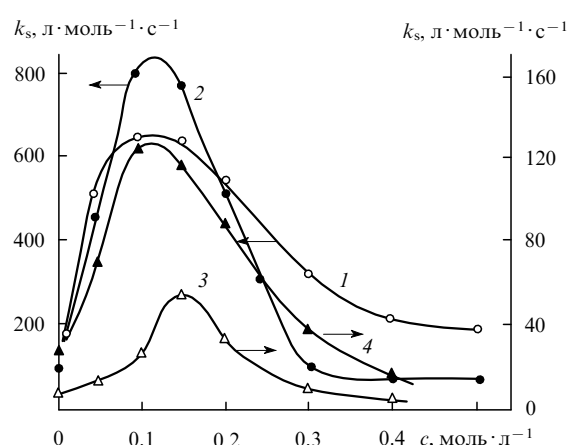


Рис. 5. Зависимости k_s окисления холестерина (кривые 1–3) и антрацена (кривая 4) системой МП– NaBH_4 – O_2 от концентрации ПАВ I в смеси хлороформ–гептан (1:1). МП = ТФПМnCl (1, 2, 4) и ТФПFeCl (3).⁵⁰

Концентрации холестерина, антрацена, ТФПМnCl, ТФПFeCl и NaBH_4 равны соответственно $2.2 \cdot 10^{-3}$, $4.3 \cdot 10^{-3}$, $6 \cdot 10^{-5}$, $1.3 \cdot 10^{-4}$ и 0.1 моль $\cdot$ л⁻¹.

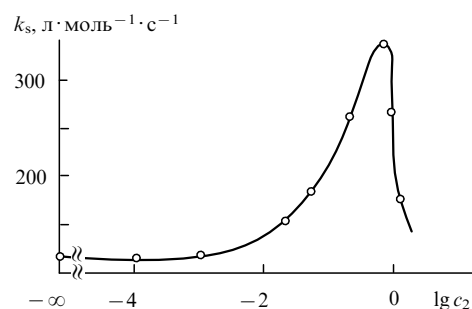


Рис. 6. Зависимость k_s окисления холестерина системой ТФПМnCl– NaBH_4 – O_2 от концентрации ПАВ II.⁵⁰ Концентрации холестерина, ТФПМnCl и NaBH_4 равны соответственно $2.2 \cdot 10^{-3}$, $6 \cdot 10^{-5}$ и 0.1 моль $\cdot$ л⁻¹, концентрация EtOH — 2.65 об. %.

(ТФПМnCl, ТФПFeCl и ТФPCo). Наиболее активным в реакциях окисления всех изученных субстратов как в присутствии, так и в отсутствие ПАВ оказался ТФПМnCl. При этом удельная константа скорости нецепного окисления холестерина увеличивалась в 8–10 раз в присутствии ПАВ I и в 10–18 раз в присутствии ПАВ II. Величина k_s в реакции окисления антрацена при наличии в системе ПАВ I возрастала в 5–8 раз.

Состав продуктов окисления холестерина и антрацена оставался таким же (образовывались соответственно 3 β ,5 α -холестандиол и 9,10-антрахинон), как и в отсутствие в реакционной смеси ПАВ,⁵¹ а соотношение продуктов окисления 2,6-диметилнафталина и 2-метилнафталина (эпокситетралинов и дигидрокситетралинов) изменялось от 1:1 (в отсутствие в системе ПАВ) до 2:3 (при введении в систему ПАВ).

Концентрации ПАВ I и ПАВ II, при которых наблюдалось резкое возрастание k_s , существенно превышали критические концентрации мицеллообразования (ККМ) для обоих ПАВ. При этом формировались обращенные мицеллы с направленностью полярных «хвостов» молекул ПАВ внутрь мицелл. Наблюдаемый экстремальный характер зависимости $k_s = k_s([PAV])$ можно связать с перераспределением молекул катализатора и субстрата между органической и мицеллярной фазами.⁵² По мере роста концентрации ПАВ происходит увеличение концентрации мицелл и эффективное концентрирование субстрата и катализатора в объеме мицелл, что обуславливает возрастание k_s (см. рис. 5 и 6). При последующем увеличении концентрации ПАВ, когда величины ККМ оказываются превышенными на порядок и в реакционной смеси начинается фазовое разделение с разрушением обращенных мицелл, кинетика исследуемого процесса возвращается к исходному режиму (как в отсутствие ПАВ).

О справедливости сделанных качественных заключений об экстремальном характере зависимости k_s от c свидетельствует также экстремальный характер зависимости k_s окисления холестерина от концентрации МП при концентрации ПАВ, превышающей величину ККМ (рис. 7, кривые 1 и 2), и практическая независимость k_s от концентрации МП в отсутствие ПАВ (рис. 7, кривая 3).

Очевидно также, что должен существовать некий концентрационный «предел встраивания» молекул субстрата в мицеллярную фазу. На это указывают приведенные на рис. 8 зависимости наблюдаемой скорости окисления холестерина v_p в присутствии мицеллообразующих агентов обоих типов от концентрации холестерина. Выход кинетических кривых на стационарный уровень (в отличие от линейной зависимости v_p от концентрации холестерина в отсутствие

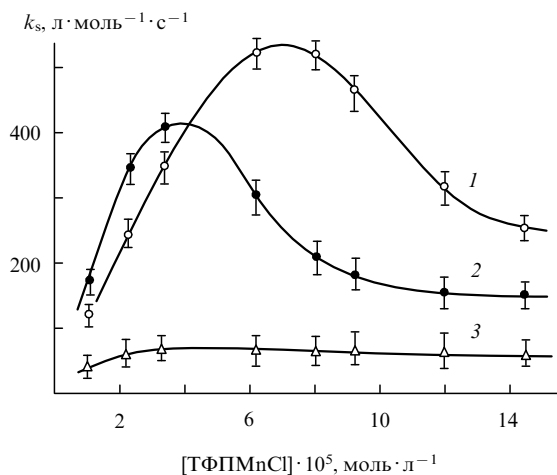


Рис. 7. Зависимости k_s окисления холестерина системой ТФПМnCl–NaBH₄–O₂ от концентрации ТФПМnCl в присутствии ПАВ I (кривая 1), ПАВ II (кривая 2) и в отсутствие ПАВ (кривая 3) (в гептане).⁵⁰

Концентрации ПАВ I, ПАВ II и холестерина равны 0.05, 0.5 и $2.2 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ соответственно, концентрация EtOH — 2.65 (1) и 4.42 об. % (2, 3).

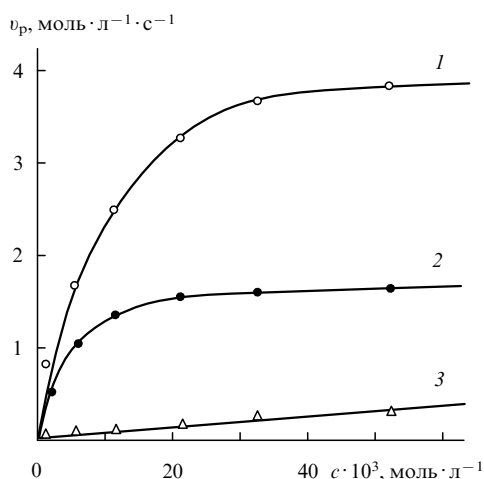


Рис. 8. Зависимости скорости окисления холестерина v_p системой ТФПМnCl–NaBH₄–O₂ от концентрации холестерина в присутствии ПАВ I (кривая 1), ПАВ II (кривая 2) и в отсутствие ПАВ (кривая 3) в смеси хлороформ–гептан (1 : 1).⁵⁰

Концентрации ПАВ I, ПАВ II и ТФПМnCl составляют 0.05, 0.5 и $6 \cdot 10^{-5}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ соответственно, концентрация EtOH — 2.65 об. %.

ПАВ) демонстрирует эффект насыщения при встраивании субстрата в мицеллы.

Следует отметить также зависимость величины k_s рассматриваемых процессов окисления от содержания алифатического спирта (или воды) в реакционной смеси (рис. 9). Необходимость введения спирта (полярной компоненты) в реакционную смесь обусловлено нерастворимостью борогидрида натрия в неполярных растворителях и хлороформе. В зависимости от природы спирта его концентрация в реакционной системе составляла 2.5–3.0 об. %. Увеличение содержания спирта (воды) в системе приводило к снижению устойчивости и уменьшению размеров обращенных мицелл.

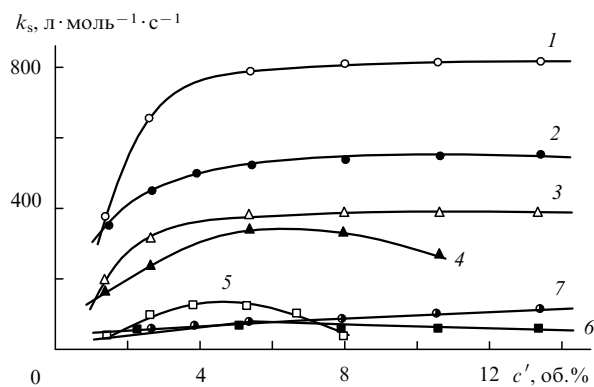


Рис. 9. Зависимости k_s окисления холестерина системой ТФПМnCl–NaBH₄–O₂ от концентрации спирта (или воды) (c') в присутствии ПАВ II (кривые 1–6) и в отсутствие ПАВ II (кривая 7). Вводимый спирт (или вода): этанол (1–3), пропан-2-ол (4), вода (5), *n*-бутанол (6).⁵⁰

Концентрации холестерина и ТФПМnCl равны $2.2 \cdot 10^{-3}$ и $6 \cdot 10^{-5}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ соответственно, концентрация ПАВ II — 0.2 (1), 0.1 (2), 0.05 (3–6) и 0 (7, в гептане) моль $\cdot$ л $^{-1}$.

Было установлено, что скорость окисления холестерина в присутствии ПАВ II уменьшается в следующем ряду полярных компонентов системы: этанол > пропан-2-ол > *n*-бутанол > метанол > вода. Низкие значения k_s при использовании воды и метанола обусловлены быстрым разрушением восстановителя и потерей его активности.

Было показано также, что введение в реакционную систему ПАВ I увеличивает k_s окисления антрацена и глубину его конверсии (k_s увеличивается в 5–6 раз, а глубина конверсии возрастает до 100%). Исследования по окислению замещенных нафталинов показали, что наличие обращенных мицелл, формируемых ПАВ I, увеличивает удельную константу скорости окисления 2-метилнафталина в присутствии ТФПСо в 4–6 раз, а 2,6-диметилнафталина — в 6–8 раз с одновременным увеличением степени конверсии от 10 до 30% и от 30 до 80% соответственно. При этом несколько изменяется соотношение продуктов окисления за счет увеличения выхода дигидроксипроизводных тетралинов (по сравнению с эпоксиспиртами).

Важной чертой процессов окисления углеводородов с участием ПАВ оказалось существенное возрастание стабильности активной формы катализатора, причем более значительное в присутствии ПАВ I по сравнению с ПАВ II. Как показано в работе⁵⁰, при окислении холестерина в присутствии ТФПМnCl число каталитических циклов ТФПМnCl до полного разложения («выцветания») катализатора возрастало от 20–25 до 240–250 в присутствии ПАВ II и от 35–40 до 860–870 в присутствии ПАВ I. Эти данные свидетельствуют об уменьшении скорости процесса деградации катализатора, что, по-видимому, связано с уменьшением вероятности взаимодействия промежуточного комплекса $[MP]^{2+} - O_2$ –субстрат, через образование которого идет процесс окисления,⁵¹ с гидропероксидными аддуктами, возникающими в ходе реакции.

Приведенные данные дают основание рассматривать МП, солюбилизированные обращенными мицеллами, как новый тип порфириносодержащих катализаторов нецепного окисления олефинов с повышенной эффективностью и стабильностью по сравнению с соответствующими мономерными аналогами.

VI. Каталитическая активность растворимых и нерастворимых полимерных систем с иммобилизованными порфиринами и их металлокомплексами

В работе⁵¹ описана каталитическая активность неиммобилизованных МП в процессах нецепного окисления ненасыщенных углеводородов молекулярным кислородом в присутствии восстановителя. Было показано, что порфириновые комплексы Mn^{3+} и Fe^{3+} в присутствии борогидрида натрия являются высокоэффективными катализаторами реакций

— региоселективного окисления моно-, ди- и тризамещенных алифатических и тризамещенных стероидных олефинов до кетонов и вторичных (или третичных) спиртов (в случае Δ^5 -стероидных олефинов реакция протекает со 100%-ной стерео- и региоселективностью);

— окисления антрацена, его алкил- и фенилзамещенных производных и фенантрена до соответствующих хинонов;

— окисления алкил- и фенилзамещенных нафталинов до дигидрокси- и эпоксипроизводных тетралина.

Предложен механизм каталитического действия МП, в основе которого лежит представление об образовании тройного промежуточного комплекса МП– O_2 –субстрат с активацией молекулярного кислорода до синглетоподобного состояния. В рамках предложенного механизма удалось описать всю совокупность полученных данных по реакциям указанного типа. Были разработаны новые способы окисления холестерина в 3 β ,5 α -холестандиол (новая реакция в химии стероидов) и окисления олефинов C_4 – C_6 в третичные спирты.

1. Порфиринсодержащие полимерные системы в каталитическом окислении стероидных олефинов молекулярным кислородом в присутствии восстановителей

В данном разделе рассмотрены результаты работ^{29,45,46}, в которых были реализованы процессы окисления стероидных олефинов при иммобилизации МП-катализаторов на полимерных носителях в присутствии борогидрида натрия. Окисление указанных субстратов молекулярным кислородом осуществляли в этаноле или его смеси с хлороформом. Эффективные константы скорости k_{ef} находили из кинетических кривых поглощения кислорода реакционной системой в начальные моменты времени.

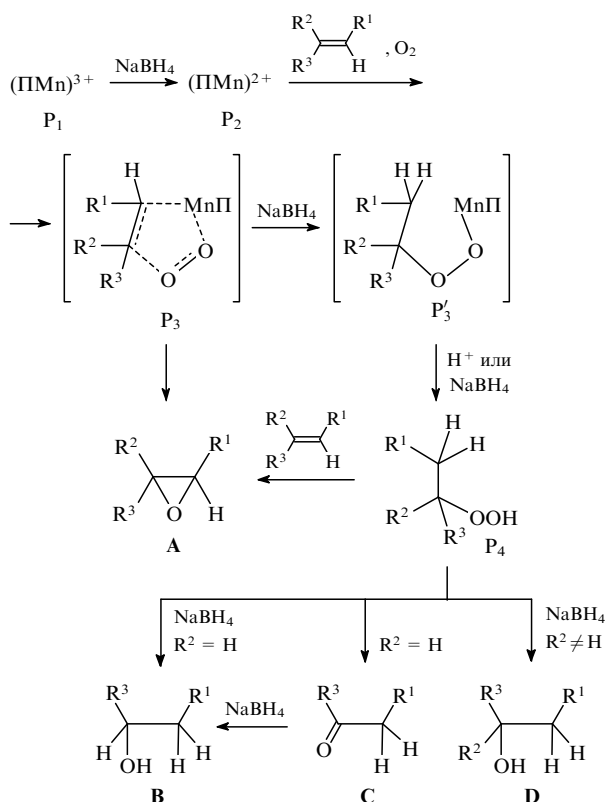
а. Окисление холестерина в присутствии растворимых полимерных каталитических систем

Растворимые полимерные катализаторы (ПК), содержащие ПМп, получали сополимеризацией метакрилатов с *N*-акрилоильным производным на основе тетра(*n*-аминофенил)порфирина марганца (ПМп-АА) (продукта взаимодействия хлорангидрида акриловой кислоты и ТАФПМпОАс). Полученные таким образом сополимеры оказались активными катализаторами в реакциях окисления стероидных олефинов (холестерин, андростен), тогда как алифатические, диеновые и конденсированные ароматические углеводороды (этилен, пропилен, гекс-1-ен, гекс-2-ен, изопрен, антрацен и его производные, замещенные нафталины) в присутствии данных растворимых ПК не окислялись. Было показано, что окисление холестерина до 3 β ,5 α -холестандиола в присутствии растворимых ПК и $NaBH_4$ протекает через образование гидропероксида холестерина аналогично окислению в присутствии неиммобилизованных ПМп,⁵¹ т.е. можно полагать, что механизм окисления при переходе к растворимым ПК не меняется.

В основе предложенной в работах^{51,53–55} схемы каталитического действия МП в присутствии восстановителя лежит представление об образовании в ходе реакции промежуточного комплекса, включающего помимо восстановленного МП и диоксида молекулу субстрата. Существенно, что координация диоксида и олефина происходит с одной стороны плоскости порфиринового цикла. Возможность такой координации определяется способностью центрального иона МП в высокоспиновом состоянии «выходить» из плоскости порфиринового макроцикла на расстояние до 0.05 нм. Ранее существование такого типа промежуточных тройных комплексов постулировалось при обсуждении механизма окисления субстратов с участием гемсодержащих ферментов.

Предполагалось, что первой стадией ($P_1 \rightarrow P_2$) каталитического процесса (схема 2) является восстановление ЦИ в молекуле МП. Ниже приведена возможная схема гидроксилирования замещенных олефинов системой ПМп– O_2 в присутствии борогидрида натрия.⁵¹

Схема 2



Взаимодействие восстановленной формы катализатора (P_2) с молекулами олефина и диоксида кислорода обеспечивает региоселективность процесса и приводит к промежуточному продукту P_3 . Далее комплекс P_3 под действием восстановителя превращается в конечные продукты (A – D), возможно, через промежуточные соединения P_3' и P_4 . При этом в зависимости от структуры олефина и условий окисления могут образовываться кетоны и вторичные или третичные спирты. В случае тризамещенных олефинов промежуточный аддукт P_3 с третичным атомом углерода под действием борогидрида натрия может превращаться (в частности, через гидропероксид P_4) непосредственно в третичный спирт. Если в комплексе P_3 присутствует вторичный углеродный атом, т.е. исходный олефин является дизамещенным ($R^2 = H$), гидропероксид P_4 может как диспропорционировать с образованием кетонов, так и восстанавливаться при действии $NaBH_4$ до вторичных спиртов. Эпоксиды согласно этой схеме могут

Таблица 1. Кинетические параметры процесса окисления холестерина молекулярным кислородом в присутствии сополимеров различных акрилатов и винилпиридина (ВП) с ПМн-АА в смеси хлороформ–этанол (1 : 1) при комнатной температуре.²⁷

Второй мономер ^a	[ПМн], мас. %	[ПМн] · 10 ⁵ , моль · л ⁻¹	$v_p \cdot 10^5$, моль · л ⁻¹ · с ⁻¹	k_s , л · моль ⁻¹ · с ⁻¹
ММА	0.3	1.87	1.14	60.9
ММА	1.0	6.14	1.90	32.4
ММА	3.5	21.8	2.21	10.1
БМА	0.5	3.12	0.31	9.8
ОМА	0.1	0.62	0.01	1.6
4-ВП	0.4	2.5	0.01	0.4
4-ВП–ММА	0.6	3.74	0.47	12.7
Алкилированный 4-ВП–ММА	0.6	3.74	0.12	3.18
ТАФПМнОАс (см. б)	100	125	1.95	1.52

Примечание. Концентрации холестерина и NaBH₄ составляют $1 \cdot 10^{-2}$ и $5.5 \cdot 10^{-2}$ моль · л⁻¹ соответственно.

^a Принятые обозначения: ММА — метилметакрилат, БМА — бутилметакрилат, ОМА — октилметакрилат, 4-ВП — 4-винилпиридин;

^b неиммобилизованный комплекс.

получаться двумя путями: при диспропорционировании промежуточного комплекса Р₃ (этот процесс преобладает при отсутствии гидридных восстановителей) и при взаимодействии гидропероксида Р₄ со второй молекулой олефина (эпоксидирование олефинов гидропероксидами является хорошо известным процессом). В табл. 1 приведены эффективные «удельные» константы скорости k_s окисления холестерина, отнесенные к концентрации ПК (для растворимых ПК) и соответствующего низкомолекулярного аналога (ТАФПМнОАс) (т.е. в расчете на одну молекулу катализатора): $k_s = v_p / ([МП] \cdot [\text{субстрат}])$, где v_p — скорость превращения холестерина в начальные моменты времени.

Из табл. 1 следует, что иммобилизация может приводить к существенному возрастанию «удельной» активности ТАФПМнОАс. Такое возрастание констант скоростей можно связать с увеличением локальной концентрации холестерина вблизи активного центра, обусловленным участием макромолекулярной цепи полимерного катализатора в эффективной сорбции субстрата. Очевидно, что в этом случае макромолекулы ПК должны обладать достаточной гибкостью. Действительно, увеличение жесткости ПК при введении в полимерную цепь большого количества ПМн ведет к снижению удельной каталитической активности сополимеров на основе ММА и ПМн-АА, а ПК на основе 4-винилпиридина и ПМн-АА, имеющий в растворе жесткую сольватированную структуру, практически неактивен в данном процессе. Однако введение в такой ПК фрагментов ММА повышает каталитическую активность получающегося тройного сополимера. Сополимеры ПМн-АА с БМА и ОМА не проявляют каталитической активности, возможно, из-за экранирования активных центров МП объемными боковыми группировками полимерного носителя.

Температурная зависимость эффективной константы скорости окисления холестерина в присутствии сополимеров ПМн-АА с ММА и БМА характеризуется максимумами в области комнатных температур (рис. 10, кривые 1 и 2). Следует отметить, что при уменьшении молекулярной массы синтезированных ПК (переход к олигомерам) величина k_s уменьшается, а температурная зависимость принимает аррениусовский вид (кривая 3 на рис. 10).

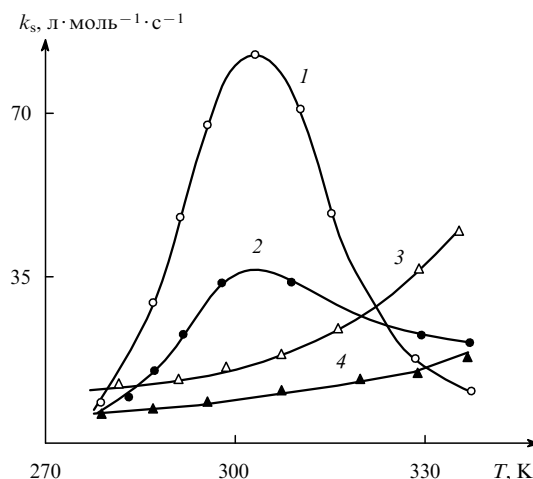


Рис. 10. Температурные зависимости константы скорости окисления холестерина в присутствии NaBH₄ и сополимеров ПМн-АА с ММА (кривые 1, 3) и БМА (кривая 2), а также в присутствии неиммобилизованного ТАФПМнОАс (кривая 4).

Концентрации холестерина и NaBH₄ составляют $1 \cdot 10^{-2}$ и $5.4 \cdot 10^{-2}$ моль · л⁻¹ соответственно. Концентрации сополимеров в расчете на ПМн — $1.8 \cdot 10^{-5}$ (ММА) и $3.1 \cdot 10^{-5}$ моль · л⁻¹ (БМА). Молекулярная масса сополимеров на основе ММА — 29 000 (кривая 1) и 7 000 (кривая 3).

Такая немонотонность в поведении k_s указывает на возможность конформационных температурных переходов в исследуемой системе. В частности, речь может идти о перестройке вторичной структуры полимера, обусловленной образованием водородных связей. Подобные процессы полностью завершаются в некотором диапазоне температур. Обычно для описания перестроек такого рода вводят параметр кооперативности, зависящий от температуры (в указанном температурном диапазоне) активационным образом и определяемый как константа равновесия реакции образования одного разрыва в последовательности водородных связей. В этом же интервале температур должна меняться и характеристическая вязкость системы (η) в соответствии с уравнением

$$\eta = \eta_0 \exp \frac{E}{RT},$$

где E — энергия активации вязкого течения. Действительно, экспериментально наблюдаемые зависимости $\eta(T)$ для сополимера ММА с ПМн-АА (содержание ПМн составляло 0.3%), также как и для полиметилметакрилата, «спрямлялись» в соответствующих координатах.²⁹ Отметим при этом, что введение в сополимер порфириносодержащих группировок в количестве 0.3% изменяло энергию активации вязкого течения от 25.2 (для ПММА) до 50.4 кДж · моль⁻¹ (для сополимера ПМн-АА).

6. Каталитическое окисление холестерина, замещенных антраценовых углеводородов и фенантрена в присутствии металлопорфиринов, иммобилизованных на перфторированном сульфокатионитном сополимере

Нерастворимые ПК, содержащие МП, получали сополимеризацией метилметакрилата с ПМн-АА в присутствии сшивающего агента (дивинилбензола), а также иммобилизацией ряда мономерных ПМн (П = ТФП, тетра(*n*-метоксифенил)-порфирин (ТМФП) и гематопорфирин (ГП)) на нерастворимых полимерных носителях при комнатной температуре из растворов в диоксане в присутствии гетероциклических азо-

Таблица 3. Кинетические параметры процесса окисления холестерина в присутствии ПМп, иммобилизованных на перфторированном сульфированном сополимере МФ-4СК, и мономерных ПМп в этаноле при 20°C.⁴⁵

Каталитическая система	[Холестерин] · 10 ² , моль · л ⁻¹	k _s , л · моль ⁻¹ · с ⁻¹	μ · 10 ⁻²	Степень конверсии, %
ТМФПМпОAc	4.0	9	2	96
Иммобилизованный ТМФПМпОAc*	8.0	26	400	95
ТФПМпОAc	4.0	8	2	95
Иммобилизованный ТФПМпОAc*	8.0	26	400	96
ГПМпОAc	2.5	0.5	1.2	80
Иммобилизованный ГПМпОAc*	8.0	30	400	96

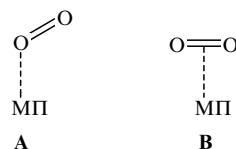
Примечание. Концентрации NaBH₄ и ПМп составляли 5 · 10⁻² и 2.5 · 10⁻³ моль · л⁻¹ соответственно. В случае нерастворимых полимерных катализаторов (отмечены звездочкой) рассчитывали условную концентрацию [ПМп], соответствующую количеству содержащегося в полимере ПМп, отнесенному к 1 мл реакционной смеси.

время процесса до полной деградации катализатора, неизбежно происходящей вследствие процессов окислительной деструкции. В связи с представленными в табл. 3 данными заметим, что если на величину константы скорости окисления холестерина в присутствии мономерных ПМп существенное влияние оказывает природа заместителей в порфириновом макроцикле, то для иммобилизованных ГПМп и ТФПМп величины k_s практически одинаковы. Выше было показано, что в случае гомогенного каталитического процесса величина константы скорости окисления субстратов в присутствии растворимых ПК возрастает в связи с «полимерным эффектом», а именно, в связи с участием полимерных фрагментов в эффективной сорбции субстрата. В то же время значительное возрастание оборачиваемости нерастворимого ПК (в 10–100 раз больше по сравнению с оборачиваемостью мономерного ГПМп), вероятно, указывает на значительно меньшую подверженность процессам деструкции иммобилизованных ПМп.

Процессы деструкции, протекающие на фоне каталитического действия мономерных ПМп и ПFe и содержащих их растворимых ПК, реализуются, по-видимому, при бимолекулярном взаимодействии восстановленного катализатора (P₂) с кислородными аддуктами (P₃ и P₃') или с промежуточным соединением P₄ (см. схему 2), что приводит к разрывам цепи сопряжения порфиринового цикла. При описанной выше координации ПМп вблизи сульфогрупп полимерной матрицы подобные бимолекулярные процессы деструкции происходят с существенно меньшей скоростью, что и обуславливает возрастание «срока службы» нерастворимых ПК. Подчеркнем, что от агрегатного состояния катализатора может зависеть направление процесса окисления.⁵⁷ Так, если холестерин окисляется до 3β,5α-холестандиола в присутствии как растворимых низкомолекулярных ПМп, так и нерастворимых ПК, то антрацен окисляется при участии низкомолекулярных ПМп до антрахинона, а в присутствии нерастворимых ПК, содержащих ПМп, образуется лишь эндопероксид антрацена. Аналогичным образом (т.е. до эндопероксидов) окисляются алкилзамещенные производные антрацена и фенантрена.

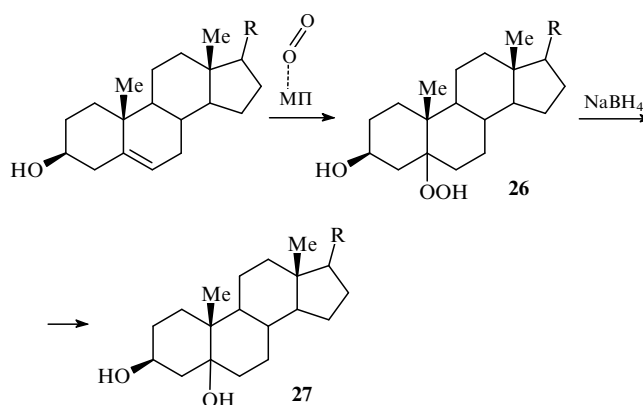
Всю совокупность полученных результатов можно легко объяснить в рамках представленной выше схемы 2, согласно которой на начальных стадиях процесса кислород взаимодействует с восстановленным МП, а далее происходит образование тройного промежуточного комплекса МП–O₂–субстрат. Согласно схеме 2 в образующихся аддуктах ПМп и ПFe с O₂ не происходит заметного переноса зарядовой и спиновой плотности на кислород, который переходит при этом в реакционноспособное синглетоподобное состояние.⁵⁸ Для кислородных аддуктов ПМп²⁺ и ПFe²⁺ предпола-

гаются две возможные структуры: с концевым наклонным присоединением кислорода к МП (структура А), при котором катионы Мп и Fe связаны только с одним из атомов кислорода, причем угол М–О–О равен 120°, и симметричным присоединением кислорода (структура В), при котором центральный катион координируется с двойной связью кислорода.



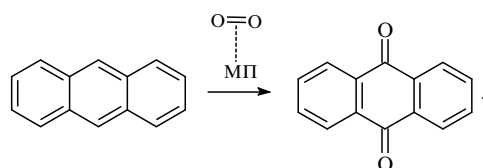
Согласно квантово-химическим расчетам,⁵⁸ для изолированных комплексов энергетически выгодна структура А. Однако в растворе вследствие сольватационных эффектов комплексы стабилизируются, и относительная доля форм А и В может не коррелировать с указанными квантово-химическими оценками, так что в общем случае необходимо учитывать возможность образования обеих структур.

При проведении каталитической реакции в полярном сольватирующем растворителе вероятность взаимодействия субстрата с катализатором в формах А и В будет, очевидно, зависеть от природы субстрата. Полярные молекулы холестерина (дипольный момент μ_c = 1.99 Д) должны предпочтительнее координироваться вблизи комплексов типа А. Именно такой характер взаимодействия обуславливает при дальнейшем развитии процесса образование 5α-гидропероксидо холестерина (26), который при взаимодействии с борогидридом натрия восстанавливается до соответствующего спирта 27.



R = CH(CH₃)(CH₂)₃CH(CH₃)₂.

Симметричным молекулам антрацена, обладающим развитой системой π -сопряжения, по-видимому, энергетически выгоднее взаимодействовать и образовывать тройной промежуточный комплекс с формой **B** катализатора, хотя доля ее в растворе может быть и меньше доли формы **A**. Антрахинон образуется согласно схеме



Возможен также активационный переход формы **A** в форму **B** при координации антрацена вблизи комплекса МП– O_2 . Ясно, что для холестерина образование соответствующего продукта исключается полностью. Однако при больших концентрациях ПМп, когда относительная доля формы **A** существенно возрастает, антрацен может реагировать и с «несимметричной» формой кислородного аддукта ПМп O_2 , что приводит к появлению в реакционной системе эндопероксида антрацена. Этому способствует также больший пространственный объем комплекса ПМп O_2 с наклонной ориентацией кислорода (форма **A**).

При иммобилизации ПМп на нерастворимых полимерных носителях симметрия молекулярных полей описанных выше комплексов уменьшается, что должно еще больше подавлять образование симметричных кислородных аддук-

тов (**B**), т.е. вероятность получения соответствующих продуктов окисления будет уменьшаться. Действительно, выше отмечалось, что при окислении антрацена на нерастворимых иммобилизованных ПМп был обнаружен лишь эндопероксид антрацена.

2. Иммобилизованные порфирины и их металлокомплексы в процессах гидроксирования, разложения пероксида водорода, электроокисления, обратимого связывания субстратов, эпексидирования и фотокатализа

Примеры указанных процессов, катализируемых иммобилизованными порфиринами и их металлокомплексами, приведены в табл. 4. Предлагаемый перечень реакций следует рассматривать как дополнение (с некоторым уточнением) к информации о процессах такого типа, содержащейся в обзоре⁵⁹.

Рассмотрим более подробно процессы, приведенные в табл. 4.

Показано, что при иммобилизации феофитина *b* и его кобальтовых и медных производных на ПВС образуются активные каталитические системы, используемые при разложении H_2O_2 .^{36,37} При этом каталитическая активность как феофитина, так и его металлокомплексов в водных растворах H_2O_2 примерно одинакова. В отсутствие порфирина при диспергировании хлорида кобальта в ПВС реакция не происходит. Реакция не инициируется также диспергированными в

Таблица 4. Примеры процессов, катализируемых иммобилизованными порфиринами и их металлокомплексами.

Катализируемый процесс	Каталитическая система ^a	Тип связывания	Ссылки
Разложение пероксида водорода	Феофитин <i>b</i> (11), родин <i>g7</i> , их Со- и Си-комплексы, иммобилизованные на поливиниловом спирте	Ковалентное	36, 37
Эпексидирование алкенов	ТАФПМп (4), иммобилизованный на хлорметилированном полистироле, сшитом дивинилбензолом	»	41
Фотоокисление углеводов	ТФПFe ^{III} – Nafion	Ионное	60
Гидроксирование холестерина и олефинов	Сополимеры ТАФПМп с метакрилатами (метил-, бутил-, октил-) и 4-винилпиридином ТФПМп (ТМФПМп или ГПМп) – морфолин – Nafion	Ковалентное Ионное	29 45, 46
Гидроксирование анилина и окисление олефинов	ТФПFe ^{III} – поли(γ -метил-L-глутамат)	Ковалентное	61
Электроокисление NO	Стеклоуглеродный электрод – полимерный ТМГФП – Nafion	Физическая адсорбция	62
Обратимое связывание кислорода	ПСо – сополимер винилимидазола и октилметакрилата (сенсорная система)	Координационное	42
	H_2 ТФП(2-NHCOBu ⁴) ₄ – сополимер винилиденхлорида, винилимидазола и метилметакрилата	»	43
	ТАФПСо, иммобилизованный на хлорметилированном полистироле, сшитом дивинилбензолом	Ковалентное	39
Фотогенерация синглетного кислорода	Тозилат ТМПП (1) – регенерированная целлюлоза	Физическая адсорбция	10
	ТМППPd ^{II} – ТДХФПFe ^{III} – Nafion	Ионное	60
	МАТФП (15) – Nafion	»	47
	Тетрапиридилпорфирилат олова – диоксид кремния	Физическая адсорбция	63
Фотоиндуцированное моделирование оксигеназной активности	ТФПFe – Nafion	Ионное	64

^a Принятые обозначения: ТАФП — 5,10,15,20-тетра(*n*-аминофенил)порфирин; ТМГФП — тетраакис(3-метокси-4-гидроксифенил)порфирин, ТМПП — тетраакис(*N*-метилпиридиний-4-ил)порфирин, ТДХФП — тетраакис(2,6-дихлорфенил)порфирин, МАТФП — 5-(*n*-аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфирин.

воде кобальтовыми комплексами феофитина. Механизм соответствующих процессов пока не выявлен, однако авторы работ^{36,37} полагают, что разложение H_2O_2 в присутствии феофитина и его металлокомплексов протекает по разным механизмам.

Реакция эпексидирования алкенов⁴¹ протекает с участием периодата натрия в ацетонитриле в присутствии имидазола или других азотистых оснований, причем иммобилизованный ТАФПМп вследствие сильной сшивки матрицы проявляет себя как типичный гетерогенный катализатор, у которого функционально активны лишь приповерхностные слои. Иммобилизация значительно повышает устойчивость катализатора к деградации в присутствии периодата натрия — сильного окислителя. Степень конверсии достигает 95%.

В работе⁶⁰ исследовали окисление смеси циклогексена и циклогексана молекулярным кислородом в условиях освещения солнечным светом при 20°C и атмосферном давлении. В работе помимо системы ТФПFe^{III}–Nafion использовали также хлорированные или фторированные аналоги порфирина железа, иммобилизованные на Nafion. Порфирины вводили в реакционную смесь после набухания смолы в смеси хлористого метилена и этанола. Оказалось, что иммобилизация ТФПFe^{III} приводила к росту фотокаталитической активности катализатора и его устойчивости. При этом несколько изменялось соотношение продуктов каталитической реакции (по сравнению с окислением в присутствии неиммобилизованного порфирина железа).

Путем ковалентного связывания ТФПFe с поли(γ -метил-L-глутаматом) получали полимерные катализаторы, активные в гидроксировании анилина пероксидом водорода и окислении олефинов.⁶¹ Иммобилизацию проводили в водном метаноле. Полученный таким путем катализатор оказался значительно активнее неиммобилизованных аналогов.

Авторами работы⁶² разработано сенсорное устройство для определения оксида азота, основанное на его анодном окислении. Катализатором служил стеклоуглеродный электрод, на поверхность которого при электрополимеризации были последовательно нанесены слои тетракис(3-метокси-4-гидроксифенил)порфирина (или его никелевого комплекса) и пленки Nafion. Процесс окисления происходил во всем объеме пленки. Предельное количество определяемого оксида азота составляло 10^{-4} моль $\cdot$ л⁻¹.

Следует отметить, что металлопорфирины и металлофталоцианины, нанесенные на графитовые или угольные электроды, часто используют в процессах электроокисления или электровосстановления (например, протона до водорода). Применение для покрытия электродов пленок Nafion, содержащих металлопорфирины, в частности ТФПСо, увеличивает эффективность процесса.^{65–68}

Мембранные системы, селективно пропускающие кислород, были получены с использованием кобальтовых комплексов порфирина и полимерных носителей.^{39,42,43} Наиболее эффективными оказались полимерные системы на основе сополимеров винилимидазола. Введение Со в полимер повышало проницаемость мембран в 25 раз. Соотношение коэффициентов проницаемости мембран по кислороду и азоту достигало нескольких сотен.

В работе¹⁰ изучали фотогенерацию синглетного кислорода при фотовозбуждении пленок регенерированной целлюлозы, содержащих адсорбционно-связанные порфирины. Кроме этого, авторы работы⁴⁷ наблюдали фотогенерацию в газовую фазу синглетного кислорода в присутствии протонированного МАТФП, иммобилизованного на пленке Nafion и на кварце, а в работе⁶³ — в присутствии тетрапиридилпорфирината олова, нанесенного на силикагель. Процесс протекал более эффективно при иммобилизации МАТФП на полимерном носителе. Было зафиксировано возрастание

эффективности генерации синглетного кислорода при увеличении температуры полимерной подложки. В работе⁶⁴ иммобилизованный на пленке Nafion ТФПFe использовали для моделирования оксигеназной активности, проявляемой системой при фотовозбуждении.

Обобщая все эти данные, можно сказать, что иммобилизация МП на нерастворимых полимерных носителях приводит, как правило, к повышению стабильности катализатора. При этом может изменяться селективность и возрастать эффективность катализируемых процессов по сравнению с процессами, протекающими в присутствии неиммобилизованных аналогов. Если субстрат представляет собой объемную молекулу, как это имеет место при гидроксировании холестерина, молекула МП в ходе каталитического превращения должна сохранять определенную лабильность. Однако в других случаях такой подвижности МП не требуется (случай фотогенерации синглетного кислорода на МАТФП, иммобилизованном на Nafion).

В ряде публикаций исследованы окислительно-восстановительные процессы, протекающие в молекулах металлопорфиринов (Со, Zn, Mn и др.), иммобилизованных на поли-4-винилпиридине и Nafion. В этом случае полимерные пленки с иммобилизованными МП наносили на стеклянные электроды,^{69–73} которые погружали в раствор электролита. Электрохимический перенос зарядов в полимерную пленку изучали в трехэлектродной системе.

VII. Фотохимические процессы с участием напыленных слоев порфиринов

В последнее время выявляются возможности функционального использования не только порфиринсодержащих полимерных систем, но и молекулярных агрегатов и надмолекулярных ансамблей, формируемых с участием молекул порфиринов и металлопорфиринов. Сканирующая зондовая микроскопия (Scanning Probe Microscopy, SPM) и ее разновидности — сканирующая туннельная (STM), атомно-силовая (AFM) и магнитная микроскопия (SMM) — позволяют не только видеть возникающие структуры на атомном и субатомном уровнях, но и осуществлять перенос и локализацию отдельных молекул на твердой поверхности.^{74–78} При этом охватываются масштабы от долей нанометров до микрометров. Соответствующие приборы позволяют контролировать особенности процесса «сборки» и структурной организации молекулярных и надмолекулярных ансамблей. В частности, недавно было продемонстрировано использование метода STM для выявления особенностей супрамолекулярной агрегации на поверхности золота молекул замещенного тетрафенилпорфирина, содержащих иницирующие такую агрегацию цианогенильные заместители. В результате такой агрегации были получены ди-, три- и тетрамерные (*цис* и *транс*) агрегаты.⁷⁹ Использование метода STM позволило также визуализировать *in situ* на поверхности модифицированного иодом золота процесс формирования высокоупорядоченных структур тетраметилпиридинийпорфирина (в виде тозилата).⁸⁰ Процесс проводили в 0.1 М растворах хлорной кислоты.

Новые возможности нанотехнологий могут быть связаны с использованием напыленных молекулярных слоев, формирующихся в условиях «самосборки», когда структурная организация таких слоев на уровнях от нанометров до долей микрометра определяется структурой напыляемых молекул и их межмолекулярными взаимодействиями. В качестве напыляемых молекул можно использовать порфирины и родственные им молекулы благодаря их способности агрегировать как при высаживании из растворов, так и при напылении на различные подложки. В данном разделе будут представлены результаты исследования структуры вакуум-

но-напыленных слоев тетрафенилпорфирина и ряда его производных в широком диапазоне изменения поверхностной концентрации N_{tot} ($N_{\text{tot}} \approx 10^{-11} - 10^{-9}$ моль $\cdot$ см $^{-2}$) напыленных молекул.⁸¹ Такие слои оказались функционально активными в отношении генерации в газовую фазу синглетного кислорода $^1\text{O}_2$ при фотосенсибилизированном возбуждении адсорбированного на напыленном слое ТФП молекулярного кислорода $^3\text{O}_2$, причем темп генерации $^1\text{O}_2$ зависел от структуры напыленных слоев на масштабах, составляющих доли микрометра. Заключение о структуре слоев порфирина на разных пространственных масштабах были сделаны на основании микрофотографий, полученных при использовании методов просвечивающей электронной и атомно-силовой микроскопии. Интерес к фотогенерации синглетного кислорода в различных среды связывается в последнее время с возможностью инициирования реакций фотосенсибилизированного окисления биологически активных субстратов, а также в связи с проблемой фотодинамической терапии в медицине.

Здесь следует указать, что анализ структуры поверхности методами SPM основывается на обработке оцифрованных «профилей шероховатостей» вдоль сканов, полученных при сканировании исследуемого участка поверхности с характерными размерами от десятков нанометров до десятков микрометров. Как правило, соответствующие результаты представляются в виде изображения отдельных фрагментов структуры поверхности (например, молекулярных агрегатов) или общей морфологии поверхности при условии «модельной подсветки»,^{82,83} причем вид получаемых изображений может сильно зависеть от характера указанной подсветки, и по желанию оператора от одного и того же участка поверхности можно получить качественно различающиеся картины (от «Карпат» до «Гималаев»).

Стандартных и общепринятых методов обработки оцифрованных данных с целью получения параметров, совокупно характеризующих основные черты и особенности исследуемой поверхности, пока нет. Чисто статистические методы обработки с расчетом средних значений шероховатостей, соответствующей дисперсии и кумулянтов уже практически не используются, поскольку они не дают информации о важном свойстве структур — коррелированности в пространственной организации фрагментов с различными пространственными масштабами. Введенной Мандельбротом фрактальной размерности^{84,85} оказалось недостаточно для адекватного выражения различий в особенностях сложных поверхностных структур. Новые возможности в параметризации поверхности открывает метод фликкер-шумовой спектроскопии (Flicker-Noise Spectroscopy, FNS).^{86–88} в основе которого лежат представления об информационной значимости нерегулярностей реальных структур («всплески», «скачки», изломы производных) на различных пространственных масштабах и степени коррелированности таких нерегулярностей (их «связанности») по поверхности.

Фотогенерация синглетного кислорода в газовую фазу изучалась в цельнопаянной стеклянной установке⁸¹ в присутствии тетрафенилпорфирина и других порфириновых фотосенсибилизаторов (ПФС). Порфирины напыляли на кварцевые пластины площадью 20 см 2 . Поверхностную концентрацию порфирина определяли по интенсивности полосы Соре в электронных спектрах растворов ТФП в хлороформе, полученных после смывания с поверхности кварцевых пластин напыленного порфирина. Минимальная величина регистрируемых поверхностных концентраций составляла $5 \cdot 10^{-12}$ моль $\cdot$ см $^{-2}$. Концентрацию $^1\text{O}_2$ определяли с помощью полупроводниковых сенсоров.⁴⁷ Рабочее давление молекулярного кислорода в установке поддерживали на уровне 0.1 Торр. В качестве источника света использовали ртутную лампу ДРШ-500 со светофильтром БС-8. Эффективность фотогенерации синглетного кислорода оценивали по

стационарной концентрации c_S синглетного кислорода в объеме установки при постоянном фотовозбуждении системы (в отсутствие на кварце напыленного фотосенсибилизатора генерация синглетного кислорода при фотовозбуждении системы не фиксировалась). Все данные представлялись в виде приведенных величин объемной концентрации $c_{S_0}^{\text{rel}} = c_S/c_{S_0}$, причем за c_{S_0} принимали концентрацию синглетного кислорода, образующегося в установке при температуре 20°C. Для оценки величины c_{S_0} была использована реакция разложения эндопероксида 9,10-дифенилантрацена, в результате которой образуется контролируемое количество $^1\text{O}_2$.⁸⁹ Согласно этой оценке $c_{S_0} \approx 10^{-13}$ моль $\cdot$ см $^{-3}$ ($\sim 10^{11}$ частиц $\cdot$ см $^{-3}$).

Электронно-микроскопические данные были получены с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2000 EX-II. Для приготовления соответствующих образцов вначале напыляли ТФП на монокристаллический NaCl, а затем с напыленной поверхности снимали угольные реплики. Процесс генерации синглетного кислорода изучали на образцах, приготовленных напылением ТФП на кварц. Для анализа рельефов поверхности слои ТФП напыляли на пластинки слюды. Использовали атомно-силовой микроскоп Solver P47 (фирма NT-MDT, Зеленоград). Исследования проводили в полуконтактной моде, поверхностную концентрацию порфирина (N_{tot}) варьировали в диапазоне $10^{-11} - 10^{-9}$ моль $\cdot$ см $^{-2}$. Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Specord UV-VIS.

На рис. 11 представлена зависимость эффективности генерации синглетного кислорода от общей поверхностной концентрации ТФП. На рисунке видно, что данная зависимость имеет широкий максимум в области концентраций $N_{\text{tot}} \approx (4 - 12) \cdot 10^{-11}$ моль $\cdot$ см $^{-2}$. Известно, что фотосенсибилизированный процесс генерации синглетного кислорода начинается с возбуждения молекул сенсибилизатора и включает в себя несколько стадий.⁹⁰ Приповерхностный слой напыленных пленок порфирина в условиях эксперимента находится в стационарном состоянии фотовозбуждения, при котором в молекулярно-кристаллических фрагментах напыленных порфириновых слоев реализуются электронно-колебательные переходы. Молекулы порфирина в исходном синглетном состоянии ^1P при поглощении фотонов переходят в возбужденные состояния $^1\text{P}^*$. В условиях реализующихся электронно-колебательных переходов в молекулярно-кристаллических фрагментах становятся возможными процессы интеркомбинационной конверсии с образованием возбужденных молекул порфирина в триплетном спиновом состоянии $^3\text{P}^*$. Именно через эти возбужденные состояния может реализоваться процесс фотосенсибилизации находящихся в триплетном состоянии молекул $^3\text{O}_2$, координирующих, вероятнее всего, вблизи порфириновых макроциклов.

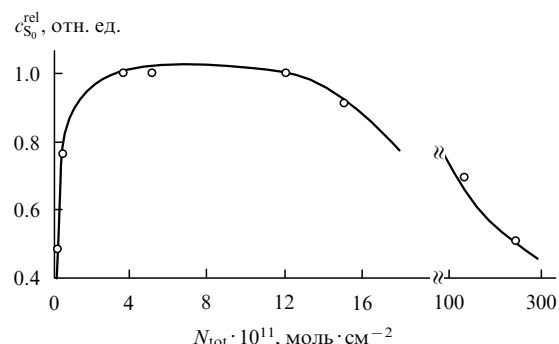


Рис. 11. Эффективность генерации синглетного кислорода напыленными слоями ТФП при различных средних поверхностных концентрациях порфирина.

В этом случае образующиеся при передаче энергии молекулы кислорода в возбужденном синглетном состоянии $^1\text{O}_2$ также координированы у молекул порфирина. Последнее означает, что генерация синглетного кислорода в газовую фазу возможна лишь в том случае, когда характерное время десорбции координированных молекул $^1\text{O}_2$ не превосходит их времени дезактивации в координированном состоянии.

В рамках формальной кинетической схемы, из которой исключены некоторые из описанных выше промежуточных стадий, процесс генерации $^1\text{O}_2$ в газовую фазу под воздействием кванта света $h\nu$ можно эффективно представить в виде следующей системы переходов:



Здесь k_1 , k_2 , k_3 и k_4 — соответственно константы скорости указанных процессов (1)–(4), а именно, формирования молекул порфирина в триплетном спиновом состоянии ${}^3\text{П}^*$, генерации молекул $^1\text{O}_2$ в газовую фазу, дезактивации молекул порфирина в состоянии ${}^3\text{П}^*$ и дезактивации молекул $^1\text{O}_2$ на поверхностных центрах, в объеме камеры и на стенках камеры. *A priori* ясно, что химические превращения (1)–(3) происходят на поверхности порфириновой пленки, поэтому скорость соответствующих химических процессов должна определяться поверхностными концентрациями реагентов. Однако для упрощения последующего анализа и возможности получения поддающихся анализу конечных выражений будем записывать соответствующие уравнения формальной кинетики для концентраций молекул кислорода в синглетном и триплетном состояниях (c_S и c_T) в газовой фазе, полагая, что необходимое равновесие между адсорбированными и неадсорбированными формами кислорода достигается достаточно быстро. Поэтому все константы, входящие в систему уравнений формальной кинетики, следует понимать как эффективные величины. Эта система в стационарном случае имеет следующий вид:

$$\frac{dN^*}{dt} = k_1 w N - k_2 c_T N^* - k_3 N^* = 0, \quad (5)$$

$$\frac{dc_S}{dt} = k_2 c_T N^* - k_4 c_S = 0, \quad (6)$$

$$N_0 = N + N^*, \quad (7)$$

$$c_0 = c_T + c_S, \quad (8)$$

где w — параметр, характеризующий энергопоглощение напыленного слоя в условиях фотовозбуждения (определяется произведением величин падающего светового потока, коэффициента экстинкции и эффективной толщины поглощающего слоя); N и N^* — поверхностные концентрации эффективно участвующих в фотогенерации синглетного кислорода молекул порфирина в состояниях $^1\text{П}$ и ${}^3\text{П}^*$ соответственно; N_0 — суммарная поверхностная концентрация молекул ТФП, принимающих участие в фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода; c_0 — общая концентрация кислорода в газовой фазе.

Решение системы уравнений (5)–(8) для стационарной концентрации c_S в газовой фазе имеет вид

$$c_S = \frac{k_1 k_2 w N_0 c_0}{k_3 k_4 + k_1 w (k_4 + k_2 N_0) + k_2 k_4 c_0}. \quad (9)$$

Заметим, что в условиях представленного эксперимента $c_S/c_T \approx 10^{-4}$, что означает выполнение неравенства

$$\frac{k_1 k_2 w N_0}{k_3 k_4 + k_1 w (k_4 + k_2 N) + k_2 k_4 c_0} \ll 1. \quad (10)$$

При сопоставлении полученного выражения (9) с экспериментально наблюдаемой зависимостью $c_S = c_S(N_{\text{tot}})$ необходимо учитывать эффективную зависимость констант скоростей k_1 , k_2 , k_3 и k_4 от N_0 . Естественнo предположить, что $N_0 = \theta N_{\text{tot}}$, где θ — доля молекул порфирина, участвующих в процессах фотосенсибилизации. Прежде чем обсуждать эти зависимости, рассмотрим экспериментальные результаты по анализу структуры полимолекулярных слоев порфирина, сформированных при вакуумном напылении порфирина на кварцевой подложке.

При малых концентрациях напыленного ТФП ($N_{\text{tot}} \ll 10^{-9}$ моль $\cdot$ см $^{-2}$) на поверхности слюды и кварца формировались «островки» порфиринов, при этом количество и размеры «островков» различались при разных величинах N_{tot} . Как следует из данных просвечивающей электронной микроскопии, при $N_{\text{tot}} = 1.8 \cdot 10^{-11}$ моль $\cdot$ см $^{-2}$ ТФП образует частицы с линейными размерами 15–50 нм, отстоящие друг от друга на расстоянии, во много раз превышающем размеры самих частиц. При увеличении поверхностной концентрации ТФП до $4.1 \cdot 10^{-11}$ моль $\cdot$ см $^{-2}$ растут как размеры частиц порфирина (30–100 нм), так и их количество на единицу площади. При дальнейшем увеличении N_{tot} до $1.5 \cdot 10^{-10}$ моль $\cdot$ см $^{-2}$ происходит преимущественно увеличение линейных размеров «островков» до 100–150 нм. На рис. 12 приведены типичные изображения «островков» порфиринов при $N_{\text{tot}} = 4.1 \cdot 10^{-11}$ моль $\cdot$ см $^{-2}$. Приведенные изображения показывают, что формирующиеся частицы

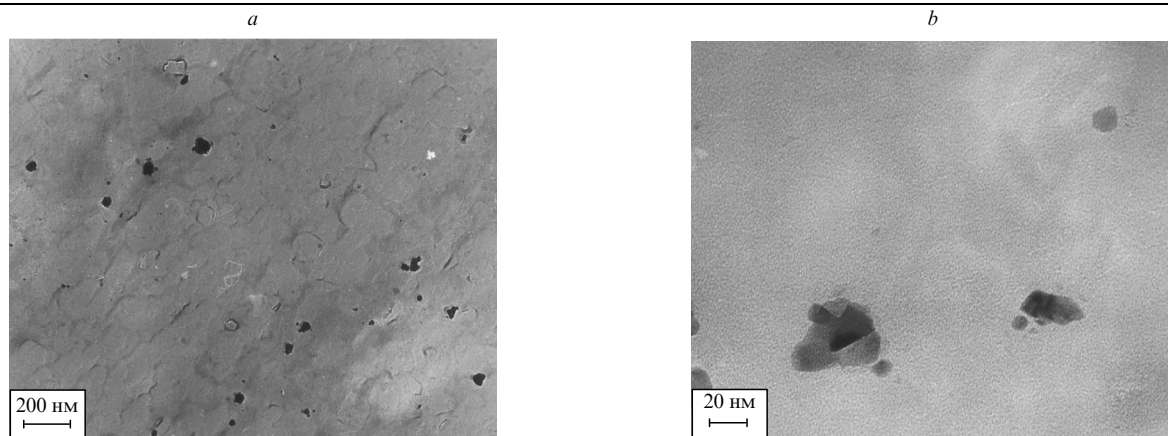


Рис. 12. Типичные электронные микрофотографии образцов напыленного ТФП при поверхностной концентрации $4.1 \cdot 10^{-11}$ моль $\cdot$ см $^{-2}$. а — увеличение $\times 50\,000$, б — увеличение $\times 500\,000$.

неоднородны как по своей внутренней структуре, так и по высоте над уровнем подложки. При $N_{\text{tot}} > 10^{-9}$ моль·см $^{-2}$ формируются сплошные слои порфиринов.

Предположительные заключения о кристаллической структуре порфириновых «макроостровков» были сделаны на основании анализа соответствующих дифрактограмм, полученных с помощью электронного микроскопа в режиме микродифракции.⁸¹

При малых значениях N_{tot} , когда напыленный слой состоит преимущественно из малых островков, эти островки (зародыши больших агрегатов) имеют кристаллическую структуру. По мере увеличения размеров островков (с ростом общей поверхностной концентрации порфирина) растет доля аморфной составляющей (уменьшается число кристаллических рефлексов, расположенных на концентрических окружностях, и растет аморфное монотонное гало). При возрастании размеров островков до их максимального размера кристаллическая составляющая проявляется менее отчетливо. Предположительно рост островков прекращается, когда кристаллические зародыши покрываются сверху аморфным слоем порфирина. Таким образом, с повышением поверхностной концентрации N_{tot} общая степень кристалличности напыленного слоя уменьшается и, соответственно, степень аморфизации растет.

Сделанные заключения о морфологии напыленных слоев ТФП подтверждаются данными атомно-силовой микроскопии. Соответствующие результаты представлены на рис. 13, *a–c*, где приведены типичные рельефы поверхности напыленного ТФП для разных поверхностных концентраций N_{tot} . Формирование слоя ТФП на подложке начинается с возникновения сравнительно небольших частиц высотой до 5 нм. При увеличении поверхностной концентрации порфирина до $N_{\text{tot}} = 2.0 \cdot 10^{-11}$ моль·см $^{-2}$ высота отдельных агрегатов молекул порфирина достигает 80 нм при диаметре 10–50 нм (рис. 13, *a*), что соответствует электронно-микроскопическим данным. При дальнейшем увеличении N_{tot} преимущественно растет число новых «зародышевых» (малых) островков, формирующихся на дефектах поверхности слюды, тогда как рост частиц по высоте практически прекращается. При возрастании поверхностной концентрации до $N_{\text{tot}} \approx 10^{-9}$ моль·см $^{-2}$ возникают «мостики» между отдельными агрегатами молекул ТФП, что приводит к образованию сплошного напыленного слоя (рис. 13, *b*). На рис. 13, *c* приведено увеличенное изображение участка поверхности, полученное при $N_{\text{tot}} = 1.5 \cdot 10^{-12}$ моль·см $^{-2}$, с отдельной крупной частицей порфирина. На рельефе хорошо видно, что частица неоднородна по высоте.

Данные атомно-силовой микроскопии были обработаны с помощью специальной программы фликкер-шумовой параметризации хаотических поверхностей.^{86, 91, 92} В качестве параметров для количественного описания поверхности использовали среднюю высоту шероховатости поверхности h , длину корреляции L_1 по наиболее резким типам поверхностных нерегулярностей («скачкам»), а также безразмерный параметр n — показатель Фурье-спектров на фликкер-шумовом участке, характеризующий скорость потери корреляционных связей в последовательности «всплесков» и скорость «забывания» информации о значении поверхностных шероховатостей. В табл. 5 приведены величины перечисленных фликкер-шумовых параметров.

Особенности структуры напыленных на NaCl порфириновых (ТФП) слоев, выявленные на основании электронно-микроскопических изображений слоев, которые были получены при различных поверхностных концентрациях ТФП, в том числе при высоких поверхностных концентрациях N_{tot} (область «сплошности» напыленного слоя), находятся в хорошем соответствии с особенностями структуры напыленных на слюду слоев ТФП, выявленным на основании данных

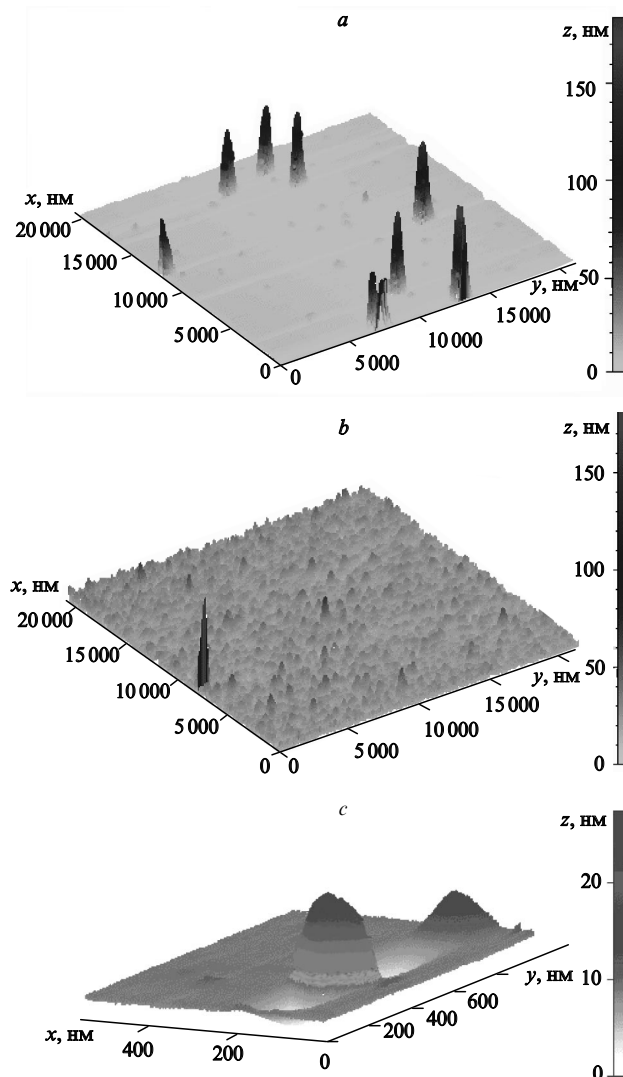


Рис. 13. Типичные рельефы поверхности напыленного ТФП (*a*, *b*) и отдельный островок напыленного ТФП (*c*). Размеры участков 20×20 мкм (*a*, *b*) и 600×1000 нм (*c*). Поверхностные концентрации ТФП равны $2.0 \cdot 10^{-11}$ (*a*), $1.3 \cdot 10^{-9}$ (*b*), $1.5 \cdot 10^{-12}$ моль·см $^{-2}$ (*c*).

атомно-силовой микроскопии на масштабах в десятки и сотни нанометров. Другими словами, структура напыленных порфириновых слоев на субмикро- и микроскопических масштабах в большей мере определяется взаимодействием молекул порфирина, и в меньшей — влиянием подложки (кварц или слюда). Этот вывод крайне важен для последующего анализа, поскольку фотосенсибилизированная генерация синглетного кислорода в газовую фазу была исследована на примере напыленных на кварц слоев ТФП. В силу сказанного мы будем полагать, что характер изменения фликкер-шумовых параметров при возрастании N_{tot} , выявленных при

Таблица 5. Количественные параметры напыленных слоев ТФП, охарактеризованных методом фликкер-шумовой спектроскопии.

N_{tot} , моль·см $^{-2}$	L_1 , мкм	n	h , мкм
$5.2 \cdot 10^{-11}$	0.332	2.85	0.0182
$1.3 \cdot 10^{-9}$	0.190	2.86	0.0236
$2.4 \cdot 10^{-9}$	0.0623	3.32	0.0316

анализе структуры напыленных на слюду слоев порфиринов, близок к характеру изменения соответствующих параметров слоев, высаженных на кварц.

При анализе в качестве базовых будем использовать представленные в табл. 5 данные, показывающие, как параметры L_1 и n , которые характеризуют на нанометровых и субмикрометровых масштабах структурную организацию молекулярных кристаллов порфирина, формирующихся при их напылении на кварцевую подложку, зависят от поверхностной концентрации N_{tot} порфирина. В частности, фиксируемое в области «сплошности» пленок уменьшение корреляционной длины L_1 и возрастание параметра n с ростом N_{tot} указывают на потерю корреляционных взаимосвязей в структуре пленок при повышении поверхностной концентрации осаждаемого порфирина. Это обстоятельство может стать причиной экспериментально наблюдаемого (см. рис. 11) снижения темпа генерации синглетного кислорода в газовую фазу при повышении N_{tot} в области высоких поверхностных концентраций ($N_{\text{tot}} > 10^{-10} - 10^{-9}$ моль $\cdot$ см $^{-2}$).

Выше уже отмечалось, что образование $^1\text{O}_2$ с последующей десорбцией этих молекул происходит в условиях постоянного возбуждения напыленных порфириновых слоев, имеющих кристаллическую структуру. Экспериментальные данные последних лет, полученные прежде всего с использованием сканирующей атомно-силовой и туннельной микроскопии, подтвердили ранее выдвигавшиеся гипотезы^{93,94} о достаточной протяженности области твердофазных поверхностей (от нанометров до сотых или десятых долей микронметра), охватываемой структурными перестройками при хемосорбции простых газов, а также об относительном замедлении (до времен $\sim 10^{-11}$ с и более) соответствующих электронно-конформационных перестроек.^{95,96}

Применительно к рассматриваемой нами проблеме сказанное означает, что выявляемые при FNS-анализе данных атомно-силовой микроскопии^{91,92} особенности структуры сформированных молекулярно-кристаллических слоев порфирина на нанометровых масштабах, определяющие процессы переноса электронно-колебательного возбуждения в приповерхностных слоях, могут влиять на темп генерации $^1\text{O}_2$ в вакуум при фотоактивации приповерхностных слоев кристаллов порфирина. В частности, можно полагать, что с уменьшением степени коррелированности фрагментов кристаллической структуры поверхностных слоев, определяемой уменьшением L_1 и возрастанием n , должны уменьшаться эффективные константы скоростей переходов k_1 и k_2 , тогда как константы k_3 и k_4 должны увеличиваться (см. реакции (1)–(4)). Такие предположения, означающие введение эффективных зависимостей $k_i = k_i(N_0)$, поскольку параметры L_1 и n известным образом изменяются с ростом N_{tot} (см. табл. 5), позволяют естественным образом понять представленные на рис. 11 концентрационные зависимости $c_S = c_S(N_{\text{tot}})$ для стационарной концентрации $^1\text{O}_2$ (линейное возрастание величины c_S при малых N_{tot} , достижение максимального значения и падение при больших N_{tot}) и оценить входящие в уравнение (9) параметры.

Корреляция фликкер-шумовых параметров с величиной поверхностной концентрации, количественно выражающая степень хаотизации напыленного слоя, полностью отвечает тенденции снижения темпа генерации синглетного кислорода. Здесь прежде всего следует обратить внимание на нетривиальность полученного результата: в рассмотренных условиях фотовозбуждения напыленных слоев ТФП темп генерации синглетного кислорода определяется особенностями структуры таких слоев на масштабах, на два порядка превосходящих собственно атомные масштабы (доли нанометра). Тем самым в гетерогенных процессах фотогенерации $^1\text{O}_2$ определяющую роль играет динамика перераспреде-

ния и «концентрирования» энергии возбуждения полимолекулярных слоев порфирина с формированием локальных динамических флуктуаций, достаточных для образования и инъекции в газовую среду молекул синглетного кислорода.

В связи с этим результатом сделаем небольшое замечание. В литературе достаточно давно дискутируются вопросы, связанные с ролью гетерогенности структуры поверхности на атомно-молекулярном уровне в гетерогенном катализе. С точки зрения Темкина (цит. по работе⁹⁷), поверхность гетерогенного катализатора неоднородна по адсорбционной способности. С точки зрения Островского,^{98,99} поверхность в гетерогенном катализе эффективно «однородна» по реакционной способности хемосорбированной фазы («хемад-фазы»), что в значительной степени обуславливается диффузионным переносом компонентов по поверхности. Оба предположения гипотетичны, поскольку основываются на анализе кинетики гетерогенных каталитических превращений (в частности, для синтеза аммиака), а не на прямых экспериментах по измерению поверхностной диффузии или выявлению гетерогенности поверхности по реакционной способности на атомарном уровне. Тем более, что уравнения формальной кинетики в обоих случаях дают одни и те же или близкие зависимости (см. работу⁹⁸). Развиваемая в данной работе концепция о роли динамических перестроек поверхности (при фотовозбуждении, в условиях гетерогенного катализа) в формировании локальных возбуждений, определяющих кинетику химических процессов и эффективность процессов сорбции–десорбции, фактически «примиряет» указанные противоположные точки зрения. Действительно, эффекты структурных перестроек с реорганизацией метастабильных фрагментов реальной поверхности в условиях стороннего возбуждения фактически «гомогенизируют» поверхность на масштабах в десятки и сотни нанометров относительно кинетики происходящих на ней химических процессов даже при исходной гетерогенности поверхности на атомном уровне.

В заключение отметим, что процессы фотосенсибилизированной генерации $^1\text{O}_2$ при фотовозбуждении напыленных слоев оказались зависящими от химической структуры порфириновых молекул. Это демонстрирует рис. 14, где представлены данные по стационарным концентрациям

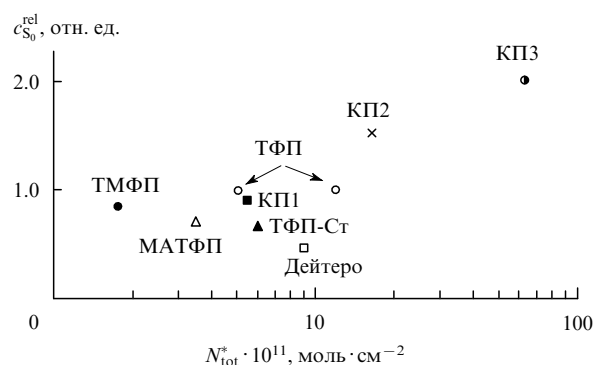


Рис. 14. Сравнительная диаграмма эффективности генерации синглетного кислорода различными порфиринами.

Использованы следующие сокращения: ТФП — тетрафенилпорфирин, ТМФП — тетра(*n*-метоксифенил)порфирин, МАТФП — 5-(*n*-аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфирин, ТФП-Ст — 5-(*n*-стеариламинофенил)-10,15,20-трифенилпорфирин, Дейтеро — диметилловый эфир дейтеропорфирина, КП1 — 1,3,5,8-тетраметил-2,4-дивинил-6(7)-[(2-бензилоксикарбонил)этил]-7(6)-[2-(*m*-карборан-9-ил)оксикарбонилэтил]порфирин, КП2 — 1,3,5,8-тетраметил-6,7-ди[2-(*o*-карборан-3-ил)карбамоилэтил]порфирин, КП3 — 1,3,5,8-тетраметил-6,7-ди[2-(*m*-карборан-9-ил)метоксикарбонилэтил]порфирин.⁵¹

синглетного кислорода в газовой фазе в условиях фотовозбуждения напыленных слоев разных порфиринов при поверхностных концентрациях $N_{\text{tot}} \approx 10^{-11} - 10^{-9}$ моль $\cdot$ см $^{-2}$, соответствующих области максимума генерации $^1\text{O}_2$ при фотовозбуждении ТФП.

Приведенные величины стационарных концентраций отнесены к соответствующему значению концентрации синглетного кислорода при фотовозбуждении ТФП. Из рис. 14 следует, что эффективность генерации $^1\text{O}_2$ при фотовозбуждении разных порфиринов может отличаться на порядок: наименьшую активность обнаруживает дейтеропорфирин, наибольшую — дикарборанилпорфирины КПЗ и КП2.⁸¹ Внешняя парадоксальность данного результата состоит в том, что формирующие «наиболее активные» напыленные слои дикарборанилпорфирины КПЗ и КП2 были получены при введении карборановых заместителей в молекулы дейтеропорфирина, которые не только формируют «наименее активные» слои при фотогенерации $^1\text{O}_2$, но и сами по себе демонстрируют наименьшую фотосенсибилизирующую активность (из всех исследованных нами порфиринов) при генерации синглетного кислорода в гомогенных процессах.⁸¹

Мы связываем разрешение этого парадокса с особенностями структурной организации порфириновых слоев на нанометровом и субмикронном уровне при «упаковке» осаждающихся на подложке молекул порфиринов в условиях медленного осаждения. Укажем здесь, что изменение угла наклона (до 45°) потока напыляемых на подложку порфириновых молекул практически не оказывает влияния на эффективность формирующихся слоев в отношении фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода. Это означает, что при используемых режимах напыления можно говорить о реализации квазиравновесных условий формирования структуры пленок на различных пространственных масштабах, когда определяющую роль играют стерические факторы и межмолекулярные взаимодействия. Очевидно, что достаточно объемные карборанильные заместители молекул порфиринов (особенно у КП2 и КПЗ, в состав которых входят по два таких заместителя) обуславливали формирование менее плотной и «более организованной» (менее «захаотизированной») структуры напыленных пленок в условиях медленного, квазиравновесного осаждения, когда больший свободный объем обеспечивал возможность более равновесной подстройки попадающих на поверхность порфириновых молекул к структуре формирующегося слоя. Следует отметить, что выявление закономерностей генерации синглетного кислорода в газовую фазу при фотовозбуждении напыленных слоев порфиринов разного типа позволяет осуществлять целенаправленный поиск наиболее эффективных сенсибилизирующих порфиринсодержащих систем для процессов жидкофазного окисления органических веществ.

VIII. Заключение

При создании наиболее эффективных каталитических систем на основе иммобилизованных металлокомплексов порфиринов для вполне конкретных химических процессов возникают два круга проблем. Прежде всего необходимы знания о динамике элементарного каталитического акта с учетом всех основных факторов, оказывающих влияние на кинетику процесса (здесь имеется в виду влияние электронно-конформационной структуры МП (включая тип центрального иона и боковых заместителей), окружающей среды и динамики ее фрагментов). Очевидно, что в качестве модельных систем для изучения кинетики прежде всего следует рассматривать гомогенные каталитические системы на основе МП и системы с МП, иммобилизованными на растворимых полимерных носителях. При этом необходимо учитывать влияние

растворителя и функциональных групп (например, аминокислот) полимера на каталитическую активность этих систем. Напомним, что именно аминокислотный остаток (гистидин) при локализации на месте одного из аксиальных лигандов гема выступал как фактор, регулирующий ферментативную активность цитохрома *c*. Растворитель, сольватирующий молекулы МП, также может в существенной степени определять удельную (приходящуюся на одну молекулу МП) каталитическую активность вследствие специфической «гетерогенности» формирующейся сольватной оболочки.

Второй круг проблем, связанных с разработкой иммобилизованных металлопорфириновых систем, относится к выявлению роли полимерного окружения МП. Хотя во всех случаях иммобилизация МП на полимерном носителе приводит к уменьшению подвижности фрагментов «среды» в окрестности МП, тем не менее выбор матрицы для иммобилизации (полимеры с функциональными группами, гели) оставляет определенный простор для варьирования локальной подвижности таких фрагментов. Главное при этом — понимать, какие позитивные эффекты могут быть достигнуты и какого типа лабильное окружение (полярные группы, аминокислотные остатки и т.д.) следует при этом создавать.

Уменьшение подвижности фрагментов «среды» в окрестности порфиринового лиганда может приводить и к положительным эффектам, в частности к снижению вероятности нахождения в окрестности порфиринового кольца деструктурирующих факторов. Возможно, именно по этой причине мы наблюдали значительное возрастание (по сравнению с «гомогенным случаем») показателя «оборачиваемости» ПМп, иммобилизованных на пленке Nafion, до его деградации в процессе нецепного гидроксирования холестерина.

Можно предположить, что процесс поиска новых эффективных порфиринсодержащих полимерных систем будет продолжаться и в других направлениях. Главная линия поиска, как нам представляется, должна быть ориентирована на создание достаточно «управляемого» лабильного окружения порфиринового лиганда — в соответствии с основными принципами функционирования природных систем.

Обзор написан при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (грант 1592) и в рамках проекта поддержки ведущих научных школ (грант НШ 00-15-97431).

Литература

1. А.Д.Помогайло. *Полимерные иммобилизованные металлокомплексные катализаторы*. Наука, Москва, 1988. 302 с.
2. А.Д.Помогайло. *Катализ иммобилизованными комплексами*. Наука, Москва, 1991
3. *Catalysis. Heterogeneous and Homogeneous*. (Eds B.Delmon, G.Jannes). Elsevier, Amsterdam, 1975
4. Д.И.Метелица. *Успехи химии*, **51**, 2019 (1981)
5. А.Б.Соловьева, Т.Н.Румянцева. В кн. *Успехи химии порфиринов*. Т. 3. НИИхимии СПбГУ, С.-Петербург, 2001. С. 245
6. T.Takano, R.Swanson, O.B.Kallai, R.E.Dickerson. *Gold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.*, **36**, 397 (1971)
7. Л.А.Блюменфельд. *Проблемы биологической физики*. Наука, Москва, 1974. 336 с.
8. Ю.А.Овчинников. *Биоорганическая химия*. Просвещение, Москва, 1987. 815 с.
9. *Неорганическая биохимия*. Т. 2. Мир, Москва, 1978
10. R.Bonnett, R.L.Evans, A.B.B.Galia. *Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng.*, **3191**, 79 (1977)
11. R.Bonnett, D.G.Buckley, A.B.B.Galia. In *Biologic Effects of Light*. Walter de Gruyter, Berlin; New York, 1993. P. 304
12. I.F.J.Vankelecom, P.A.Jacobs. *Catal. Today*, **56**, 147 (2000)
13. I.F.J.Vankelecom, R.F.Parton, M.J.A.Casselmann, J.B.Uytterhoeven, P.A.Jacobs. *J. Catal.*, **163**, 457 (1996)

14. I.F.J.Vankelecom, K.A.L.Vercruysse, P.E.Neys, D.W.A.Tas, K.B.M.Janssen, P.-P.Knops-Gerrits, P.A.Jacobs. *Top. Catal.*, **5**, 125 (1998)
15. P.E.F.Neys, I.F.J.Vankelecom, M.L'abbe, R.F.Parton, E.Cenlemans, W.Dehaen, G.L'abbe, P.A.Jacobs. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **134**, 209 (1998)
16. P.E.F.Neys, I.F.J.Vankelecom, R.F.Parton, W.Dehaen, G.L'abbe, P.A.Jacobs. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **126**, L9 (1997)
17. P.E.F.Neys, A.Severeys, I.F.J.Vankelecom, E.Cenlemans, W.Dehaen, P.A.Jacobs. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **144**, 373 (1999)
18. R.F.Parton, I.F.J.Vankelecom, M.J.A.Casselmann, C.P.Bezoukhanova, J.B.Uytterhoeven, P.A.Jacobs. *Nature (London)*, **370**, 541 (1994)
19. R.F.Parton, I.F.J.Vankelecom, D.Tas, K.B.M.Janssen, P.-P.Knops-Gerrits, P.A.Jacobs. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **113**, 283 (1996)
20. A.D.Pomogailo. *Catalysis by Polymer-Immobilized Complexes*. Cordon and Breach, New York, 1998
21. E.Tzuchida, H.Nishida. *Adv. Polym. Sci.*, **24**, 1 (1977)
22. J.H.Furhrop, S.Bsecke, W.Vogt. *Macromol. Chem.*, **178**, 1621 (1977)
23. J.L.Bourdelaude, M.Karzazi, L.E.Dicelio, M.I.Litter, J.M.Tura, E.SanRoman, V.Vinent. *J. Photochem. Photobiol., A*, **108**, 273 (1997)
24. Н.А.Киценко, Ю.В.Ишков, И.С.Волошановский, З.Г.Алиев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1827 (1995)
25. А.Д.Помогайло, Н.М.Бравая, В.Ф.Разумов, И.С.Волошановский, Н.А.Киценко, В.В.Березовский, А.И.Кузаев, А.Г.Иванченко. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2922 (1996)
26. A.D.Pomogailo, V.F.Razumov, I.S.Voloshanovskii. *J. Porphy. Phthalocyan.*, **4**, 45 (2000)
27. В.Ф.Разумов, А.Г.Иванченко, А.Д.Помогайло. *Оптика и спектроскопия*, **84**, 741 (1998)
28. V.V.Brezovskii, I.S.Voloshanovskii, A.D.Pomogailo. In *First International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines. (Abstracts of Reports)*. Dijon, 2000. P. P525
29. А.Б.Соловьева, А.И.Самохвалова, Т.С.Лебедева, В.С.Пшежецкий, Л.В.Кармилова, Н.С.Ениколопан. *Докл. АН СССР*, **290**, 633 (1986)
30. H.Aota, H.Fujii, A.Harada, M.Kamachi. *Chem. Lett.*, 823 (1990)
31. H.Aota, T.Reikan, A.Matsumoto, M.Kamachi. *Chem. Lett.*, 335 (1998)
32. Е.А.Лукашова. Дис. канд. хим. наук. ИФХ АН СССР, Москва, 1989
33. S.Yusa, M.Kamachi, Y.Morishima. *Photochem. Photobiol.*, **67**, 519 (1998)
34. P.Abos, C.Artigas, S.Bertolotti, S.E.Braslovsky, P.Fors, K.Lang, S.Nonell, F.J.Rodriguez, M.L.Sese, F.R.Trull. *J. Photochem. Photobiol. B*, **41**, 53 (1997)
35. А.Г.Говоров, А.Б.Корженевский, О.И.Койфман, Т.Г.Шикова. *Журн. физ. химии*, **69**, 1776 (1995)
36. А.Г.Говоров, А.Б.Корженевский, О.И.Койфман. В кн. *Тезисы докладов научно-технической конференции преподавателей и сотрудников Ивановской государственной химико-технологической академии*. Иваново, 1995. С. 76
37. А.Г.Говоров, А.Б.Корженевский, О.И.Койфман. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **36** (3), 75 (1993)
38. O.I.Koifman, A.G.Govorov, T.T.Ageeva, A.B.Korzhenevskii. In *First International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines. (Abstracts of Reports)*. Dijon, 2000. P. P457
39. T.Mathew, S.Kuriakose. *J. Porphy. Phthalocyan.*, **3**, 316 (1999)
40. T.Mathew, M.Padmanabhan, S.Kuriakose. *Indian J. Chem., Sect. B*, **34**, 903 (1995)
41. S.Tangestaninejad, V.Mirkhani. *J. Chem. Res. (S)*, 788 (1998)
42. S.Röösli, E.Pretsch, W.E.Morf, E.Tsuchida, H.Nishide. *Anal. Chim. Acta*, **338**, 119 (1997)
43. H.Nishide, Y.Tsukahara, E.Tsuchida. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 8766 (1998)
44. U.Bindig, C.Endisch, J.H.Furhrop, T.Komatsu, E.Tsuchida, U.Siggel. *J. Colloid Interface Sci.*, **199**, 123 (1998)
45. А.В.Воробьев, Е.А.Лукашова, А.Б.Соловьева, Р.Р.Шифрина, Н.В.Филатова, Ю.М.Попков, С.Ф.Тимашев. *Высокомолекулярные соединения*, **30B**, 903 (1988)
46. A.B.Solovieva, E.A.Lukashova, A.V.Vorobiev, S.F.Timashev. *React. Polym.*, **16**, 9 (1991)
47. A.B.Solovieva, S.L.Kotova, S.A.Zavijalov, T.N.Rumantseva, N.N.Glagolev, S.F.Timashev. *Rus. J. Phys. Chem.*, **74** (Suppl. 1), S92 (2000)
48. Ю.Д.Хмельницкий, А.В.Левашов, Л.Ш.Клячко, К.Мартынек. *Успехи химии*, **53**, 545 (1984)
49. J.T.Groves, H.Neumann. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 2900 (1989)
50. С.Ю.Боровкова, А.Б.Соловьева, М.В.Генкин, Р.М.Давыдов. *Журн. физ. химии*, **65**, 2279 (1991)
51. Н.С.Ениколопан, А.Б.Соловьева. *Журн. физ. химии*, **62**, 2289 (1988)
52. К.Л.Миттел, П.Мукерджи, Л.Л.Принс. *Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии*. Мир, Москва, 1980. С. 587
53. М.И.Кнунянц, Е.А.Лукашова, А.Б.Соловьева, А.Н.Крючков, Э.В.Прут, Н.С.Ениколопан. *Докл. АН СССР*, **301**, 644 (1988)
54. А.Б.Соловьева, В.И.Мельникова, К.К.Пивницкий, Е.И.Каранозова, К.А.Богданова, Л.В.Кормилова, Г.А.Никифоров, Н.С.Ениколопан. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2237 (1983)
55. Е.А.Лукашова, А.Б.Соловьева, К.К.Пивницкий, В.И.Мельникова. *Докл. АН СССР*, **296**, 385 (1987)
56. С.Ф.Тимашев. *Физикохимия мембранных процессов*. Химия, Москва, 1988. 238 с.
57. А.Б.Соловьева, Е.А.Лукашова, А.В.Воробьев, Н.С.Ениколопан. *Докл. АН СССР*, **300**, 1406 (1988)
58. А.Л.Чугреев, А.Б.Соловьева, А.И.Самохвалова, И.А.Мисуркин. *Теорет. и эксперим. химия*, **23**, 428 (1987)
59. С.С.Курек. В кн. *Успехи химии порфиринов. Т. 2*. НИИ Химии СПбГУ, С.-Петербург, 1999. С. 223
60. A.Maldotti, A.Molinari, L.Andreotti, M.Fogagnolo, R.Amadelli. *Chem. Commun.*, 507 (1998)
61. T.Mori, T.Santa, M.Hirobe. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 5555 (1985)
62. A.Ciszewski, G.Milozarek, E.Kubaszewski, M.Lozynski. *Electroanalysis*, **10**, 628 (1998)
63. A.Maldotti, L.Andreotti, A.Molinari, S.Borisov, V.Vasil'ev. *Chem. Eur. J.*, **7**, 3564 (2001)
64. A.Maldotti, L.Andreotti, A.Molinari, V.Carassiti. *J. Biol. Inorg. Chem.*, (4), 154 (1999)
65. R.M.Kellett, T.G.Spiro. *Inorg. Chem.*, **24**, 2373 (1985)
66. T.Abe, F.Taguchi, H.Imaya, F.Zhao, J.Zhang, M.Kaneko. *Polym. Adv. Technol.*, **9**, 559 (1998)
67. F.Taguchi, T.Abe, M.Kaneko. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **140**, 41 (1999)
68. F.Zhao, J.Zhang, T.Abe, D.Wöhrle, M.Kaneko. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **145**, 245 (1999)
69. С.С.Курек. В кн. *Успехи химии порфиринов. Т. 3*. НИИ Химии СПбГУ, С.-Петербург, 1999. С. 284
70. J.Zhang, F.Zhao, T.Abe, M.Kaneko. *Electrochim. Acta*, **45**, 299 (1999)
71. F.Zhao, J.Zhang, T.Abe, M.Kaneko. *J. Porphy. Phthalocyan.*, **3**, 328 (1999)
72. J.Zhang, T.Abe, M.Kaneko. *J. Porphy. Phthalocyan.*, **2**, 95 (1998)
73. M.Yagi, H.Fukiya, T.Kaneko, T.Aoki, E.Oikawa, M.Kaneko. *J. Electroanal. Chem.*, **481**, 69 (2000)
74. F.Le Guern, C.Bied-Charreton, J.Faure. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **130**, 753 (1993)
75. C.Joachim, J.K.Gimzewski, A.Aviram. *Nature (London)*, **408**, 541 (2000)
76. C.P.Collier, E.W.Wong, M.Belohradsky, F.M.Raymo, J.F.Stoddart, P.J.Kuekes, R.S.Williams, J.R.Heath. *Science*, **285**, 391 (1999)
77. H.Siegenthaler. In *Scanning Tunneling Microscopy II. Vol. 28. Ch. 2*. Springer-Verlag, New York, 1992
78. G.P.Lopinski, D.D.M.Wayner, R.A.Wolkow. *Nature (London)*, **406**, 48 (2000)
79. T.Yokoyama, S.Yokoyama, T.Kamikado, Y.Okuno, S.Mashiko. *Nature (London)*, **413**, 619 (2001)

80. M.Kunitake, N.Batina, K.Itaya. *Langmuir*, **11**, 2337 (1995)
81. А.Б.Соловьева, С.Л.Котова, П.С.Тимашев, С.А.Завьялов, Н.Н.Глаголев, Г.В.Встовский. *Журн. физ. химии*, **77**, 104 (2003)
82. И.Л.Дубникова, Н.Ф.Кедрина, А.Б.Соловьева, В.А.Тимофеева, Н.Н.Рожкова, Н.А.Ерина. *Высокомолекулярные соединения*, **45A** (3), 1 (2003)
83. S.F.Timashev, D.G.Bessarabov, R.D.Sanderson, S.Marais, S.G.Lakeev. *J. Membrane Sci.*, **170**, 191 (2000)
84. B.B.Mandelbrot. *The Fractal Geometry of Nature*. Freeman, New York, 1983
85. Й.Федер. *Фракталы*. Мир, Москва, 1993
86. S.F.Timashev. In *Noise in Physical Systems and 1/f Fluctuations — ICNF 2001*. (Ed. G.Bosman). World Scientific, New Jersey; London, 2001. P. 775
87. С.Ф.Тимашев. *Журн. физ. химии*, **75**, 1900 (2001)
88. С.Ф.Тимашев. *Теорет. основы хим. технологии*, **34**, 339 (2000)
89. N.J.Turro, M.F.Chow. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 7218 (1981)
90. N.C.Douglas. In *Mechanistic Organic Photochemistry*. Reinolds, New York, 1967. P. 148.
91. Г.В.Встовский, А.Б.Соловьева, Н.Ф.Кедрина, В.А.Тимофеева, Ю.К.Калинин, Н.Н.Рожкова. *Журн. физ. химии*, **75**, 1963 (2001)
92. С.Ф.Тимашев, Г.В.Встовский. *Электрохимия*, **38**, 149 (2003)
93. С.Ф.Тимашев. *Докл. АН СССР*, **276**, 898 (1984)
94. В.Ф.Киселев, С.Ф.Тимашев. *Журн. физ. химии*, **69**, 1927 (1995)
95. T.Zambelli, J.V.Barth, J.Wintterlin, G.Ertl. *Nature (London)*, **390**, 495 (1997)
96. T.Ben-David, Y.Lereah, G.Deutscher, J.M.Penissou, A.Bourret, R.Kofman, P.Cheyssac. *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 2585 (1997)
97. С.Л.Киперман. *Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций*. Наука, Москва, 1964
98. В.Е.Островский. *Докл. АН СССР*, **313**, 645 (1990)
99. В.Е.Островский. *Химия твердого топлива*, 59 (2002)

CATALYST SYSTEMS BASED ON IMMOBILISED PORPHYRINS AND METALLOPORPHYRINS

A.B.Solovieva, S.F.Timashev

N.N.Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences

4, Ul. Kosygina, 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)938–2484

State Scientific Centre of the Russian Federation «L.Ya.Karpov Institute of Physical Chemistry»

10, Ul. Vorontsovo Pole, 105064 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)916–1425

The key approaches to the preparation of catalyst based on porphyrins and porphyrin metal complex immobilised on polymeric substrates are analysed. The factors determining the catalytic activity of porphyrin-containing polymer systems are outlined. Catalytic processes involving such systems are considered.

Bibliography — 99 references.

Received 21st February 2003