

УДК 547.979.733

Высокозамещенные порфирины в бионеорганической химии

Т. Н. Ломова, М. В. Ключев, М. Е. Ключева, Е. Н. Киселева, О. В. Косарева

ТАТЬЯНА НИКОЛАЕВНА ЛОМОВА — доктор химических наук, профессор, заведующая лабораторией Института химии растворов РАН (ИХР РАН). Область научных интересов: химия координационных соединений с биологически активными макроциклическими лигандами. E-mail tnl@isc-ras.ru

МИХАИЛ ВАСИЛЬЕВИЧ КЛЮЕВ — доктор химических наук, профессор, декан биолого-химического факультета, заведующий кафедрой органической и биологической химии Ивановского государственного университета (ИГУ). Область научных интересов: физическая органическая химия, катализ. E-mail klyuev@ivanovo.ac.ru

МАРИЯ ЕВГЕНЬЕВНА КЛЮЕВА — кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии Ивановского государственного химико-технологического университета, старший научный сотрудник ИХР РАН. Область научных интересов: химия комплексов порфиринов и азапорфиринов с металлами переменной валентности. E-mail tek@isc-ras.ru

ЕКАТЕРИНА НИКОЛАЕВНА КИСЕЛЕВА — аспирант ИХР РАН. Область научных интересов: комплексы порфиринов с марганцем, их синтез, устойчивость, катализ марганецпорфинами.

ОЛЬГА ВЛАДИМИРОВНА КОСАРЕВА — аспирант ИХР РАН. Область научных интересов: комплексы порфиринов с d-металлами, их устойчивость и использование в катализе.

153045 г. Иваново, ул. Академическая, 1, ИХР РАН, тел. (0932)33-69-90, факс (0932)33-62-37.
153025 г. Иваново, ул. Ермака, 39, Ивановский государственный университет, тел. (0932)37-01-57, (0932)37-37-03.

Введение

Комплексы меди и марганца — эффективные катализаторы многих реакций (в том числе и ферментативных), протекающих в различных фазовых состояниях [1, 2]. Несмотря на то что ферменты, содержащие медь, как правило, выступают в качестве оксидаз, хелатные комплексы меди исследуют как модельные катализаторы реакции разложения пероксида водорода, то есть как модели каталаз. В обзоре [1] показано, что общим для механизмов отдельных реакций является координация пероксидных частиц на атоме металла и наличие двух свободных координационных мест для реализации каталитического действия соединения меди(II).

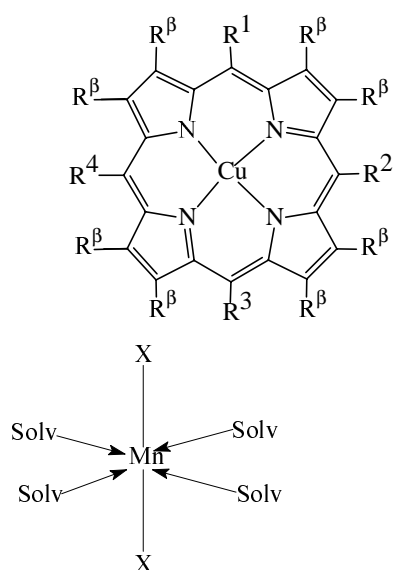
Хорошо известная способность катионов металлов в составе металлопорфиринов присоединять различные лиганды (даже лиганды со слабым полем) делает весьма перспективным исследование катализа реакции диспропорционирования пероксида водорода металлопорфинами [3, 4]. Порфирины меди(II) представляют особый интерес, так как удовлетворяют требованию наличия двухстороннего доступа реагентов к координационному центру. Однако, необходимая координационная ненасыщенность металла в составе металлопорфиринов тем выше, чем выше формальный заряд атома металла [5, 6]. Поэтому изучение ацидопорфириновых комплексов металлов в степени окисления больше двух также представляется важным. Подходящей моделью в данном случае являются порфирины марганца(III).

Интерес к изучению каталазных свойств координационных соединений марганца связан с их большой

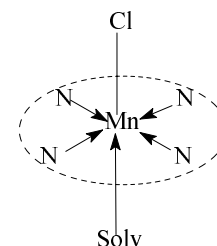
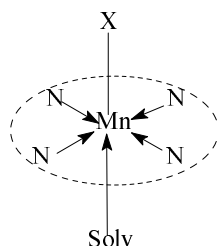
ролью в биологических процессах в составе марганецсодержащих каталаз [7–9] и в фотосистеме II фотосинтеза [7–11], а также с уникальной способностью иона марганца относительно легко менять степень окисления от +2 до +7.

Известно, что каталазной активностью обладают координационные соединения марганца(II) с триэтилентетраминном, диэтилентриаминами, орто-фенантролином, ацетилацетоном и некоторыми другими лигандами [7, 12–14]. Значительное число работ посвящено исследованию каталитической активности металлопорфиринов и металлофталоцианинов в реакции разложения пероксида водорода. В частности, обнаружено [4], что мономерные и ковалентно связанные димерные порфиринаты марганца проявляют каталазную активность в присутствии имидазола в условиях межфазного катализа. Вместе с тем, состав и устойчивость каталитически активного комплекса, а также детальный механизм процесса разложения H_2O_2 остаются малоизученными. Однако из имеющихся работ ясно, что большая роль в реализации того или иного механизма процесса принадлежит наряду с катионом металла координированному макроциклу.

В настоящем обзоре представлены результаты изучения порфириновых комплексов металлов в качестве катализаторов реакции разложения пероксида водорода в системе ДМФА—КОН— H_2O (см. ниже реакция 1). Использовали порфириновые комплексы меди(II) с различной степенью замещения по β - и мезоположениям макроцикла **1–4** (схема 1), комплексы марганца в устойчивых степенях окисления с ацидолигандами и ароматическими макроциклами различ-



- 1: CuOEP $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = H$, $R^\beta = C_2H_5$
- 2: Cu^{5,10}DPOEP $R^1 = R^2 = C_6H_5$, $R^3 = R^4 = H$, $R^\beta = C_2H_5$
- 3: CuTPOEP $R^1-R^4 = C_6H_5$, $R^\beta = C_2H_5$
- 4: CuTPP $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = C_6H_5$, $R^\beta = H$



Сольватоккомплексы Mn^{II}
 $[MnX_2Solv_4]$: X = Cl (5), (OAc) (6)

мезо-Тетрафенилпорфирилаты
 $Mn^{III}(X)MnTPP$: X = Cl (7),
(OAc) (8)

Моно(мезо-фенил)- β -октаметилпор-
фирилат $Mn^{III}(Cl)MnMPOMP$ (9)

Схема 1

ного строения 5–9 (схема 1), а также свободный макроцикл — тетрафенилпорфин (H_2TPP) 10*.

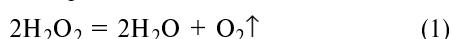
Таблица 1

Порфирины меди(II) с различной степенью замещения в макроцикле как катализаторы реакции диспропорционирования пероксида водорода

Скорость разложения H_2O_2 (W) и каталитическая активность (A) порфиринов меди(II) и солей меди(II) при различных концентрациях катализатора.

$T = 343$ К, $C_{H_2O_2} = 3,98$ моль/л, $C_{KOH} = 1,77 \cdot 10^{-2}$ моль/л

При проведении реакции (1) водный раствор пероксида водорода добавляли в готовый раствор комплекса меди и KOH в диметилформамиде (ДМФА). Концентрации комплексов меди, KOH и H_2O_2 варьировали в пределах $10^{-6} \div 10^{-4}$, $(0,18 \div 3,54) \cdot 10^{-2}$, $2,98 \div 5,97$ моль/л, соответственно. Скорость реакции (1) определяли волюмометрически, измеряя объем выделяющегося кислорода.



В таблицах 1 и 2 приведены экспериментальные значения скорости разложения H_2O_2 (W) и каталитическая активность комплексов (A), полученная делением величины W на известную концентрацию катализатора. $A = W/C_{кат}$, где W — скорость реакции диспропорционирования в моль/л \cdot с $^{-1}$, $C_{кат}$ — концентрация катализатора в моль/л. Порядки реакции (n) по H_2O_2 и KOH, близкие к 1, определяли оптимизацией линейных зависимостей lgW от логарифма концентрации соответствующего компонента при условии постоянства концентраций остальных участников реакции (рис. 1, 2).

Как видно из табл. 1, для исследованных соединений катализ реакции разложения H_2O_2 наблюдается не во всех изученных интервалах концентраций ката-

Катализатор	$C_{кат} \cdot 10^5$, моль/л	W , мл O_2 /мин	A , с $^{-1}$
Без катализатора		$0,8 \pm 0,2$	
CuOEP 1	0,122	$1,54 \pm 0,07$	75 ± 3
	1,22	$1,22 \pm 0,06$	$6,0 \pm 0,3$
	3,67	$1,00 \pm 0,05$	$1,6 \pm 0,1$
	3,80	$1,13 \pm 0,09$	$1,8 \pm 0,1$
	8,57	$1,10 \pm 0,04$	$0,75 \pm 0,03$
CuDPOEP 2	0,27	$0,82 \pm 0,02$	$18,0 \pm 0,4$
	1,08	$1,57 \pm 0,07$	$8,6 \pm 0,4$
	3,78	$1,9 \pm 0,2$	$3,1 \pm 0,3$
CuTPOEP 3	0,24	$1,29 \pm 0,09$	32 ± 2
	2,39	$1,18 \pm 0,06$	$2,9 \pm 0,15$
	7,16	$1,4 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,1$
	16,7	$1,26 \pm 0,08$	$0,44 \pm 0,03$
CuTPP 4	0,27	$1,3 \pm 0,1$	30 ± 3
	0,58	$1,48 \pm 0,07$	$15,0 \pm 0,7$
	1,40	$2,00 \pm 0,01$	$7,9 \pm 0,4$
	10,60	$5,4 \pm 0,8$	$3,0 \pm 0,4$
CuCl ₂	0,98	$0,97 \pm 0,08$	$5,9 \pm 0,5$
	1,63	$1,29 \pm 0,12$	$4,7 \pm 0,4$
	8,80	$1,68 \pm 0,08$	$1,13 \pm 0,05$
Cu(AcO) ₂	16,30	$2,0 \pm 0,15$	$0,73 \pm 0,06$
	0,58	$1,02 \pm 0,08$	$10,5 \pm 0,8$
	1,15	$1,2 \pm 0,1$	$6,4 \pm 0,7$
	5,75	$1,5 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,1$
	11,50	$1,7 \pm 0,2$	$0,86 \pm 0,09$

* Октаэтилпорфин H_2OEP и мезо-тетрафенилпорфин H_2TPP синтезировали и очищали по известным методикам [15, 16]. мезо-Фенилзамещенные октаэтилпорфирины 5,10-дифенил-октаэтилпорфин H_2DPOEP и 5,10,15,20-тетрафенилоктаэтилпорфин H_2TPOEP синтезированы А. С. Семейкиным (Ивановский государственный химико-технологический университет) [16].

Таблица 2

Скорость разложения H_2O_2 (W) и каталитическая активность порфиринов меди(II) (A) при различных температурах.

$$C_{H_2O_2} = 3,98 \text{ моль/л}, C_{KOH} = 1,77 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

Катализатор	$C_{кат} \cdot 10^5$, моль/л	T , К	W , мл O_2 /мин	A , s^{-1}	E , кДж/моль	ΔS^* , Дж/(моль · К)
Без катализатора		343	$0,8 \pm 0,2$			
		353	$1,7 \pm 0,2$		73 ± 7	55 ± 23
		363	$3,2 \pm 0,3$			
CuCl ₂	8,80	343	$1,68 \pm 0,08$	$1,13 \pm 0,05$		
		353	$2,2 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,1$	52 ± 7	-2 ± 23
		363	$4,7 \pm 0,4$	$3,0 \pm 0,3$		
CuOEP 1	3,80	343	$1,5 \pm 0,06$	$2,3 \pm 0,1$		
		353	$2,10 \pm 0,06$	$3,18 \pm 0,09$	39 ± 3	-41 ± 10
		363	$3,2 \pm 0,4$	$4,6 \pm 0,5$		
CuDPOEP 2	1,08	343	$1,57 \pm 0,07$	$8,6 \pm 0,4$		
		353	$1,95 \pm 0,03$	$10,4 \pm 0,15$	17 ± 2	-104 ± 6
		363	$2,21 \pm 0,04$	$11,5 \pm 0,2$		
CuTPOEP 3	2,39	343	$1,40 \pm 0,06$	$3,48 \pm 0,15$		
		353	$1,85 \pm 0,06$	$4,45 \pm 0,1$	39 ± 5	-41 ± 17
		363	$3,0 \pm 0,3$	$6,9 \pm 0,6$		
CuTPP 4	1,40	343	$2,00 \pm 0,01$	$7,90 \pm 0,04$		
		353	$2,5 \pm 0,2$	$10,6 \pm 0,9$	27 ± 3	-79 ± 10
		363	$3,4 \pm 0,4$	14 ± 2		

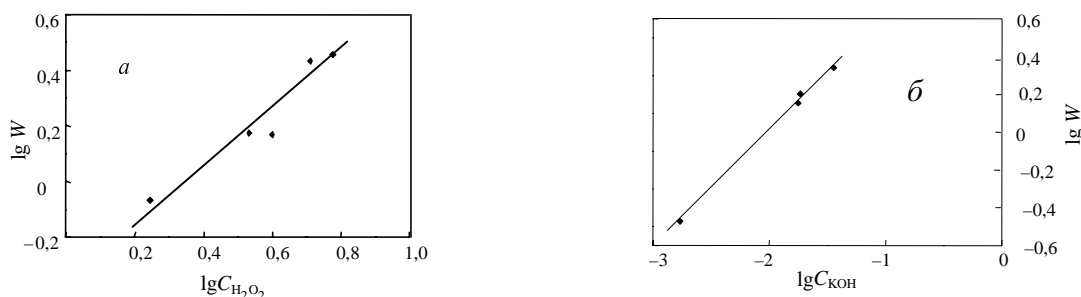


Рис. 1. Зависимость логарифма скорости разложения H_2O_2 от логарифма его концентрации (а) и от логарифма концентрации KOH (б) в присутствии CuOEP.

лизатора. Так, для CuDPOEP, CuCl₂ и Cu(AcO)₂ эффект повышения W каталитической реакции по сравнению с некатализуемой реакцией наблюдается лишь при концентрациях выше $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л и возрастает при увеличении концентрации катализатора ($C_{кат}$). Для этих катализаторов наблюдается удовлетворительная линейная корреляция в координатах уравнения первого порядка $WT = f(C_{кат})^1$ (рис. 2, линии 2, 3, 4). Первый порядок по концентрации CuTPP также подтверждается экспериментально (рис. 2, линия 1). Для реакций, катализируемых комплексами CuOEP и CuTPOEP наблюдается близкий к нулевому порядок по концентрации катализатора (W практически не зависит от $C_{кат}$) (табл. 1).

Таким образом, экспериментальные полные кинетические уравнения для CuDPOEP, CuTPP, CuCl₂ и Cu(AcO)₂ имеют вид:

$$dC_{O_2}/dt = k \cdot C_{H_2O_2} \cdot C_{KOH} \cdot C_{кат} \cdot (C_{O_2})^0 = k \cdot C_{H_2O_2} \cdot C_{KOH} \cdot C_{кат} \quad (2)$$

а для CuOEP и CuTPOEP они имеют вид:

$$dC_{O_2}/dt = k' \cdot C_{H_2O_2} \cdot C_{KOH} \cdot C_{кат} \cdot (C_{O_2})^0 = k' \cdot C_{H_2O_2} \cdot C_{KOH} \quad (3)$$

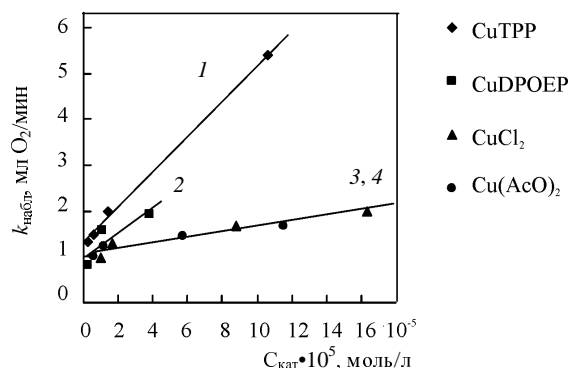


Рис. 2. Зависимость константы скорости разложения H_2O_2 от концентрации CuTPP (1), CuDPOEP (2), CuCl₂ (3) и Cu(AcO)₂ (4).

$$C_{H_2O_2} = 3,98 \text{ моль/л}, C_{KOH} = 1,77 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}, T = 343 \text{ К}$$

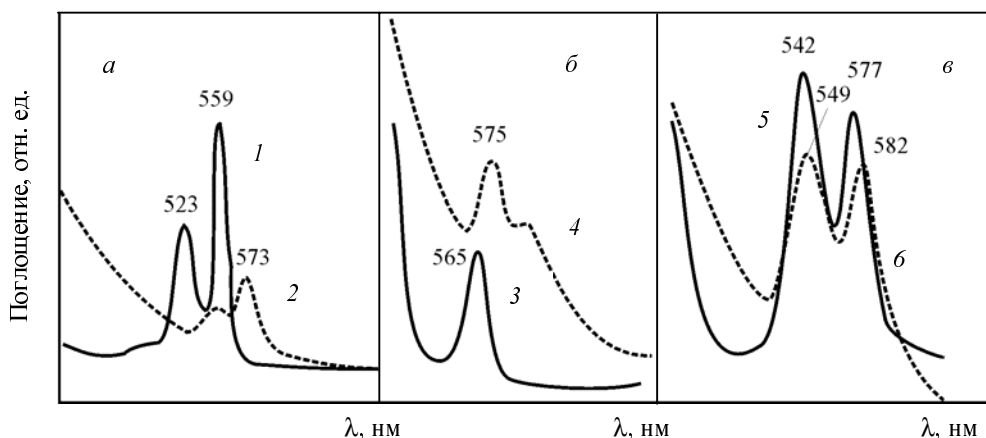


Рис. 3. Электронные спектры поглощения CuOEP (а), CuTROEP (б) и CuDPOEP (в):

1, 3, 5 — в ДМФА; 2, 4, 6 — в ДМФА-КОН-Н₂O₂; T = 298 К, τ = 1800 с,
C_{КОН} = 1,77 · 10⁻² моль/л, C_{Н₂O₂} = 3,98 моль/л

При определенных концентрациях комплексов CuOEP и CuTROEP наблюдалось появление осадка в реакционных смесях. Именно эти комплексы среди изученных имеют самую низкую растворимость в органических растворителях из-за их симметричного строения и наличия β-алкильных заместителей. В случае свежеприготовленных смесей растворов комплексов меди CuOEP и CuTROEP в ДМФА с пероксидом водорода отмечается нарушение закона Ламберта—Бугера—Бера, а затем и визуально заметное помутнение растворов. При добавлении водной щелочи в растворы CuOEP и CuTROEP в ДМФА вначале заметных изменений в электронных спектрах поглощения (ЭСП) не происходит, при добавлении затем Н₂O₂ в спектре наблюдается bathochromный сдвиг (на 9–13 нм) полосы I, как и при добавлении КОН + Н₂O₂. Одновременно резко уменьшается относительная интенсивность длинноволнового поглощения и резко увеличивается фон поглощения в области 450–500 нм. На рис. 3 представлены спектры начальных (кривые 1, 3) и конечных (после выдерживания растворов, кривые 2 и 4) продуктов реакции CuOEP и CuTROEP с Н₂O₂ в присутствии КОН. Как известно [17], такие спектры имеют π-катион-радикальные формы металлопорфиринов.

Спектры поглощения комплексов CuTRP и CuDPOEP в ДМФА (гомогенные реакционные смеси) практически не изменяются при добавлении КОН или Н₂O₂. Резкие изменения в спектрах в ДМФА наблюдаются лишь при одновременном добавлении КОН и Н₂O₂. Для реакции, катализируемой CuDPOEP, изменения в спектре (рис. 3, кривая б) аналогично описанным выше для гетерогенных систем. Для реакционной смеси, где присутствует CuTRP, не удается записать ЭСП из-за бурного выделения кислорода. Однако после перевода CuTRP из реакционной смеси в хлороформ в спектре наблюдается поглощение исходного CuTRP (λ^I_{max} = 538,5 нм) и его π-катион-радикальной формы (λ^{II}_{max} = 700 нм и λ^{II}_{max} = 664 нм). Из спектральных данных видно, что CuTRP и CuDPOEP не вступают в химическое взаимодействие с Н₂O₂, в отличие от CuOEP и CuTROEP, а также в отличие от рассмат-

риваемых ниже аналогичных комплексов марганца(III).

Можно предположить, что реакция с пероксидом водорода проходит с образованием аксиальных комплексов с катализатором, как и при функционировании природной каталазы [1, с. 466], что полностью согласуется с экспериментальными кинетическими уравнениями (2, 3). Элементарные реакции этого процесса в системе Cu(II)порфирин—Н₂O₂—КОН представлены на схеме 2. Указанное

выше различие в реакционной способности между CuTRP, CuDPOEP и CuOEP, CuTROEP можно объяснить различной устойчивостью их аксиальных комплексов.

Отрицательная энтропия активации для каталитических процессов подтверждает природу лимитирующей стадии (схема 2) с переходным состоянием, в котором реагент НО₂⁻ аксиально координирован на катализаторе. Для гомогенных условий процесса скорость $W = k_4 \cdot K$, где K — константа равновесия малого круга.

Таким образом, каталитическая активность изученных металлопорфиринов в реакции разложения Н₂O₂ объясняется способностью катиона меди в составе комплекса дополнительно координировать лиганды в пятое координационное положение и низкими потенциалами ионизации координированного порфиринового макроцикла. Как предполагалось выше исходя из спектральных данных, инертность CuTRP и CuDPOEP в реакции с Н₂O₂ (в отсутствие КОН) действительно связана с их слабой способностью к аксиальной координации. Слабое удерживание лигандов ОН^{*} в (*ОН)CuP⁺, отщепляемых в ходе восстановления на медленной стадии (схема 2) приводит к резкому понижению энергии активации в случае

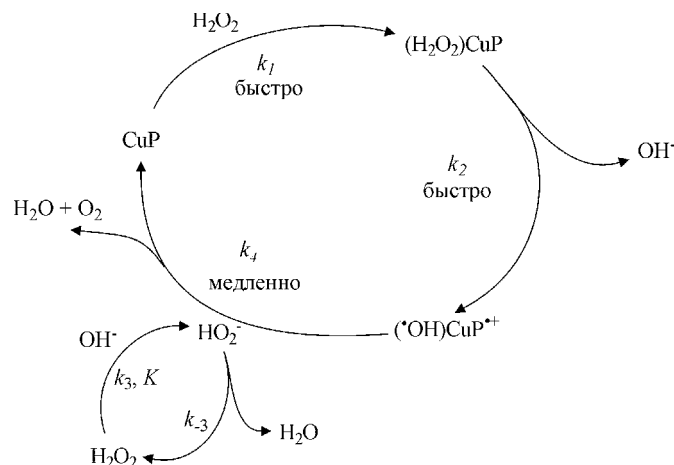


Схема 2

комплексов CuTPP и CuDPOEP (табл. 2) по сравнению с остальными металлопорфиринами.

Из представленных данных (табл. 1, 2) видно, что среди исследованных металлопорфиринов существенную каталитическую активность в реакции разложения H_2O_2 проявляют CuTPP и CuDPOEP. Их присутствие в реакционной смеси повышает скорость реакции и в 3–4 раза понижает энергию активации по сравнению с некаталитическим процессом. Активность комплексов CuOEP и CuTPOEP сравнима с солями меди.

Необходимо отметить, что в экспериментальных условиях степень превращения H_2O_2 не высока. После окончания реакции в системе остается около 90% пероксида водорода, что подтверждается иодометрическим титрованием. Исследование влияния дополнительных добавок медьпорфирина в «выработанную» реакционную смесь (на участке насыщения кинетической кривой), проведенное на примере гетерогенного процесса, показало отсутствие изменения скорости разложения H_2O_2 . При добавлении H_2O_2 таким же образом в реакционную смесь газовыделение возобновляется со скоростью, несколько меньшей, чем исходная скорость процесса. Это указывает на отсутствие процесса деструкции катализатора в ходе каталитического процесса в отличие от катализатора (Cl)MnTPP (см. ниже табл. 5). Как будет обсуждаться далее, в последнем случае реакция проходит в гомогенных условиях, что дает возможность сравнить результаты для CuTPP и (Cl)MnTPP. Реакция разложения пероксида, катализируемая комплексом меди, проходит в 2 раза быстрее. При одинаковых условиях проведения реакции ($T = 298\text{ K}$, $C_{Mn} = (10,6 \pm 11,6) \cdot 10^{-5}$, $C_{KOH} = (1,8 \pm 1,9) \cdot 10^{-2}$ и $C_{H_2O_2} = 3,98$ моль/л) значения W и энергии активации E для комплексов Cu и Mn соответственно равны: $(5,4 \pm 0,8)$, $(2,6 \pm 0,1)$ мл O_2 /мин и (25 ± 3) , (47 ± 1) кДж/моль. Повышенная по сравнению с (Cl)MnTPP каталитическая активность CuTPP, очевидно, связана с отсутствием пространственных препятствий для координации молекулы H_2O_2 по обе стороны от плоскости макроцикла. Кроме того, для обоих рассматриваемых комплексов установлено наличие кроме донорно-акцепторных σ -связей M—N также и дативных π -связей. Однако последние в случае комплекса Cu направлены от металла к азоту, а в случае комплекса Mn наоборот: $Mn \leftarrow N$. То есть, для CuTPP можно ожидать более существенных аксиальных взаимодействий с молекулой пероксида водорода.

Влияние последовательного мезо-фенил-замещения на кинетическую устойчивость координационного центра в октаэтилпорфине меди(II)

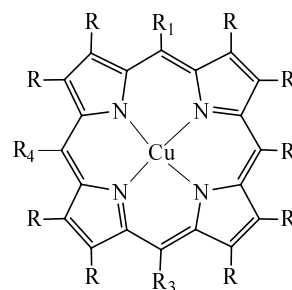
Для подтверждения выводов о важной роли процессов дополнительной координации (помимо макроцикла) порфиринами меди(II) в ходе катализа реакции диспропорционирования пероксида водорода необходимо выяснить также, насколько эффективно связан макроцикл с катионом меди. Возможности изучения прочности связывания макроциклического лиганда или взаимного влияния нециклических и макроциклического лигандов в смешанных комплексах, содержащих порфирин, весьма ограничены [18, 19]. Известен универсальный метод

[20] получения металлопорфиринов реакцией свободных порфириновых оснований с солями двухзарядных катионов металлов, с помощью которого приблизительно в одинаковых условиях можно синтезировать комплексы с большей частью природных и синтетических порфиринов. В противоположность этому, условия для проведения обратной реакции — диссоциации комплексов — варьируют в очень широких пределах: кислая среда для проведения диссоциации комплекса может изменяться от практически нейтральной (вода или спирт) до сверхкислоты (моногидрат H_2SO_4). Этим, в частности, объясняется симбатность в изменении термодинамической и кинетической устойчивости металлопорфиринов при варьировании катиона металла [21]. Получены ряды кинетической устойчивости комплексов синтетического порфирина — тетрафенилпорфина [18] и природного феофитина [21]. Кинетическая устойчивость комплексов *p*- и *d*-металлов с феофитином изменяется на 7 порядков в среде $AcOH-H_2SO_4$ в зависимости от электронного строения и степени окисления металла.

При изменении набора функциональных заместителей в мезо- и β -положениях координированного порфина устойчивость комплексов изменяется еще больше. Например, окта- β -этилпорфин (H_2OEP) образует устойчивый комплекс с Pb(II) [22], а попытка синтеза аналогичного комплекса мезо-тетрафенилпорфина (H_2TPP) заканчивается получением смеси двух комплексов: Pb(II) с восстановленной формой H_2TPP — мезо-тетрафенилхлорином и Pb(IV) с H_2TPP [23]. Систематические исследования влияния функционального замещения в порфине на устойчивость комплексов не описаны.

В данном разделе анализируются результаты исследования реакционной способности при диссоциации следующих комплексов меди с порфиновыми лигандами с высокой степенью замещения по мезо- и β -положениям: **1–3** (схема 1), **11–15** (схема 3) [24–28]. Получен полный ряд устойчивости комплексов меди для октаэтилпорфиринов с исчерпывающим ступенчатым фенильным замещением по мезо-положениям порфиринового лиганда.

Комплексы **1**, **2**, **11** и **12** не разрушаются в ледяной уксусной кислоте при 298 K и при нагревании, комплекс **13** диссоциирует очень медленно: период полу-



- 11:** CuMPOMP R = CH₃, R₁ = C₆H₅, R₂ = R₃ = R₄ = H
12: Cu^{5,15}DPOEP R = C₂H₅, R₁ = R₃ = C₆H₅, R₂ = R₄ = H
13: CuTriPOEP R = C₂H₅, R₁ = R₂ = R₃ = C₆H₅, R₄ = H
14: CuTetPOMP R = CH₃, R₁ = R₂ = R₃ = R₄ = C₆H₅
15: CuMPOEP R = C₂H₅, R₁ = C₆H₅, R₂ = R₃ = R₄ = H

Схема 3

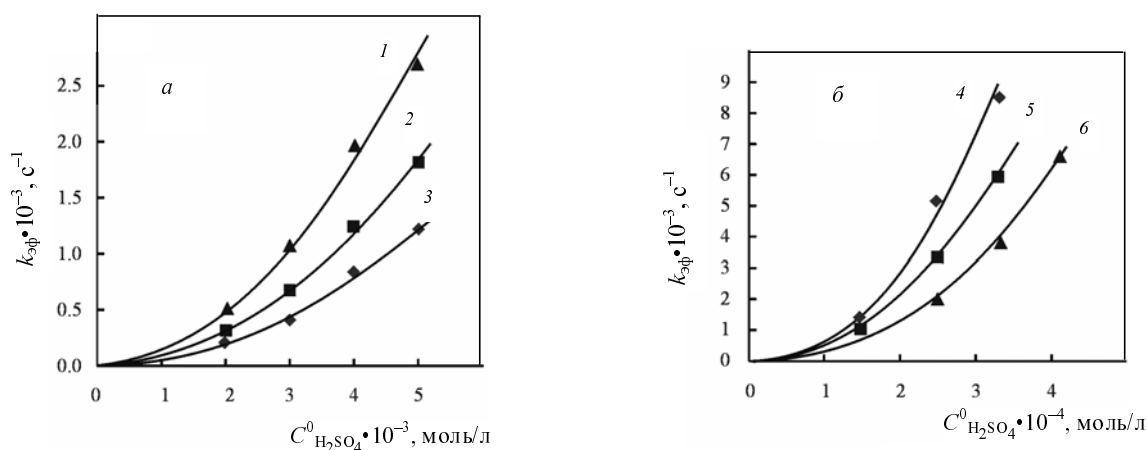
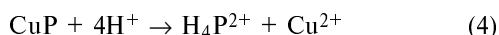


Рис. 4. Зависимость $\lg k_{\text{эф}}$ от $\lg C^0_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ для комплексов $\text{Cu}^{5,10}\text{DPOEP 2}$ (а) и CuTriPOEP 13 (б).

T, K : 308 (1), 298 (2, 4), 293 (5), 288 (3, 6). Величина достоверности аппроксимации $R^2 > 0,995$

превращения составляет 30 сут. При небольших добавках 100%-й H_2SO_4 в растворы металлопорфиринов **2**, **11** и **13** (CuP) в уксусной кислоте они диссоциируют с измеримыми скоростями в соответствии с уравнением (4):



По характеру спектров поглощения в УФ и видимой области начальный и конечный продукты идентифицируются как исходный металлопорфирин и двукратно протонированный по N атомам порфирин. Эффективные константы скорости $k_{\text{эф}}$ хорошо соответствуют первому порядку реакции (4) по металлопорфирину. Для каждого из комплексов скорость диссоциации тем больше, чем больше добавка серной кислоты. Однако зависимость скорости реакции от начальной концентрации H_2SO_4 в AcOH для порфиринов меди **1–3**, **11–15** не одинакова, что указывает на различные механизмы реакций.

Для комплексов **2** и **13** наблюдается нелинейная зависимость $k_{\text{эф}}$ от концентрации H_2SO_4 , хорошо описываемая уравнением степенной функции (5). В уравнении (5) const_1 и const_2 имеют физический смысл истинной константы скорости k и порядка реакции n по кислоте.

$$k_{\text{эф}} = \text{const}_1 \cdot (C^0_{\text{H}_2\text{SO}_4})^{\text{const}_2} = k \cdot (C^0_{\text{H}_2\text{SO}_4})^n \quad (5)$$

Построение графика зависимости (5) в логарифмических координатах (рис. 4) приводит к прямолинейной корреляции (достоверность аппроксимации $R^2 = 0,996–0,998$) с тангенсом угла наклона прямых, близким к 2. Истинные константы скорости, рассчитанные для $n = 2$, а также соответствующие параметры активации представлены в таблице 3. Здесь же приведены истинные константы скорости второго порядка по $C^0_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ для комплексов **12** и **15**, рассчитанные с использованием $k_{\text{эф}}$ из работ [24, 25].

Таблица 3

Кинетические параметры диссоциации комплексов меди в смешанном растворителе $\text{AcOH–H}_2\text{SO}_4$

Комплекс	$C^0_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, моль/л	T , К	k , $\text{c}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{л}$	E_a , кДж/моль	ΔS^\ddagger , Дж/(моль · К)
$\text{Cu}^{5,10}\text{DPOEP 2}$	0,002±0,005	308	120 ± 3	33 ± 1	-105 ± 3
		298	77 ± 3		
		288	49 ± 2		
CuTriPOEP 13	0,00015±0,00041	298	$(74 \pm 3) \cdot 10^3$	52 ± 2	14 ± 6
		293	$(52 \pm 3) \cdot 10^3$		
		288	$(36 \pm 3) \cdot 10^3$		
CuMPOEP 15	0,05±0,15	313	$0,15 \pm 0,02$	51 ± 4	-105 ± 13
		303	$0,08 \pm 0,02$		
		298	$0,055 \pm 0,02$		
		293	$0,04 \pm 0,01$		
$\text{Cu}^{5,15}\text{DPOEP 12}$	0,01±0,05	333	$2,0 \pm 0,2$	33 ± 1	-150 ± 3
		323	$1,1 \pm 0,1$		
		313	$0,64 \pm 0,05$		
		303	$0,38 \pm 0,03$		
		298	$0,28 \pm 0,01$		

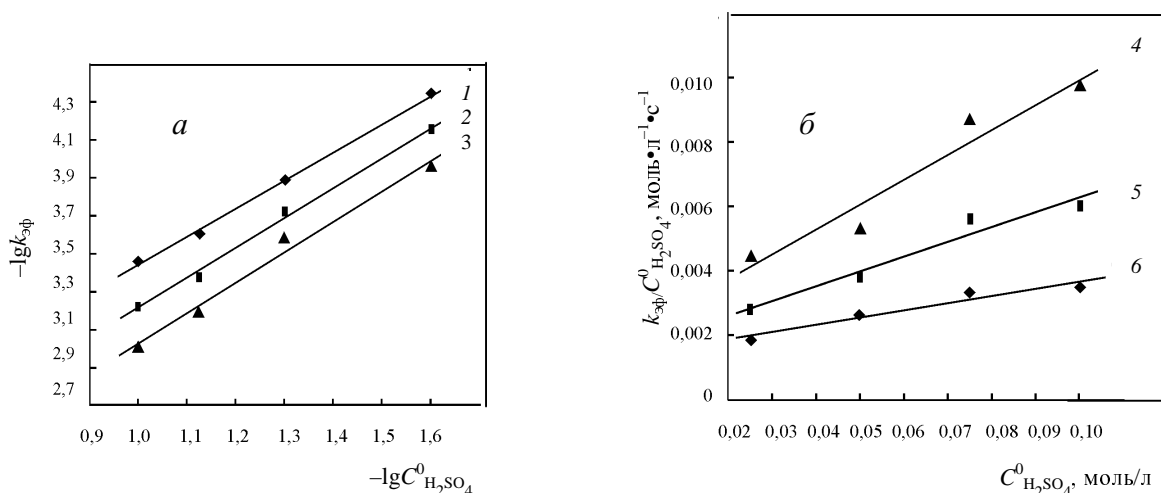


Рис. 5. Зависимости $\lg k_{эф}$ от $\lg C^0_{H_2SO_4}$ (а) и $k_{эф}/C^0_{H_2SO_4}$ от $C^0_{H_2SO_4}$ (б) для комплекса $CuMPOMP$ (11).

T, K : 303 (1, б), 313 (2, 5), 323 (3, 4). Величина достоверности аппроксимации $R^2 = 0,99$ (1, 2), 0,98 (3), 0,93 (4), 0,95 (5), 0,94 (6)

По этим данным можно записать найденное экспериментально уравнение скорости реакции для комплексов 2 и 13:

$$-dC_{CuP}/dt = kC_{CuP} \cdot (C^0_{H_2SO_4})^2 \quad (6)$$

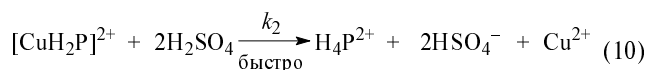
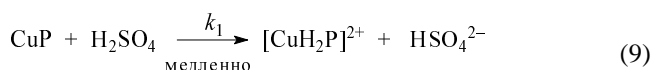
В случае комплекса 11 наблюдается линейная корреляция $\lg k_{эф}$ от $\lg C^0_{H_2SO_4}$, с использованием которой по тангенсу угла наклона прямых к оси абсцисс определен полуторный порядок по $C^0_{H_2SO_4}$ (рис. 5, а). Дробный порядок реакции по концентрации кислоты для комплекса 11 свидетельствует об усложнении уравнения скорости диссоциации данного комплекса. Наблюдается линейная корреляция в координатах $k_{эф}/C^0_{H_2SO_4}$ — $C^0_{H_2SO_4}$ (рис. 5, б), что позволяет записать следующие уравнения для константы скорости и скорости диссоциации комплекса 11:

$$k_{эф} = k_1 \cdot C^0_{H_2SO_4} + k_2 \cdot (C^0_{H_2SO_4})^2 \quad (7)$$

$$-dC_{CuP}/dt = [k_1 \cdot C^0_{H_2SO_4} + k_2 \cdot (C^0_{H_2SO_4})^2] \cdot C_{CuP} \quad (8)$$

Анализ прямолинейной зависимости $k_{эф}/C^0_{H_2SO_4}$ — $C^0_{H_2SO_4}$ (рис. 5, б) показывает, что $k_2 > k_1$ более, чем на порядок (табл. 4).

На основании спектральных данных обоснована ступенчатая схема превращений (схема 4, уравнения 9—12), соответствующая суммарной реакции (4).



* Процесс (12) маловероятен

Схема 4

Кинетическое уравнение для медленной стадии имеет вид:

$$-dC_{CuP}/dt = k \cdot C_{CuP} \cdot C_{H_2SO_4} \quad (13)$$

Из уравнения для константы равновесия (11):

$$C_{H_2SO_4} = 1/K_1 \cdot (C_{AcOH_2^+})^2 \quad (14)$$

С учетом (14) уравнение (13) можно преобразовать:

$$-dC_{CuP}/dt = k_1 \cdot 1/K_1 \cdot C_{CuP} \cdot (C_{AcOH_2^+})^2 \quad (15)$$

При низких концентрациях H_2SO_4 в $AcOH$ (10^{-4} — 10^{-3} моль/л) равновесие (11) практически нацело смещено вправо, что позволяет констатировать приближенное равенство концентрации $C^0_{H_2SO_4}$ и равно-

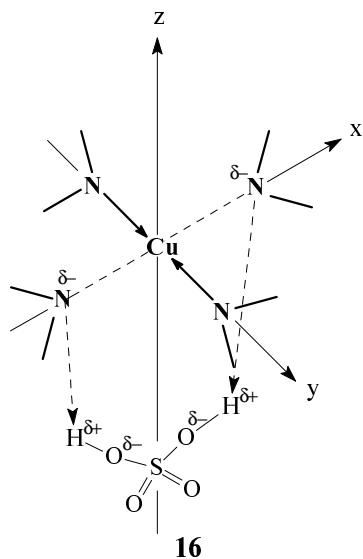
Таблица 4

Численные значения констант в уравнении (8) и активационные параметры диссоциации комплекса $CuMPOMP$ 11

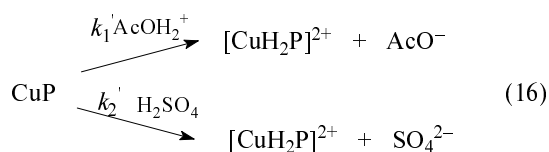
T, K	$k_1,$ $с^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{л}$	$E_a,$ кДж/моль	$\Delta S^*,$ $\text{Дж/(моль} \cdot \text{К)}$	$k_2,$ $с^{-1} \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{л}^2$	$E_a,$ кДж/моль	$\Delta S^*,$ $\text{Дж/(моль} \cdot \text{К)}$
323	0,0022	18 ± 3	-249 ± 8	0,078	49 ± 5	-122 ± 17
313	0,0017			0,046		
303	0,0014			0,023		

весной концентрации AcOH_2^+ . Таким образом, уравнение (15) тождественно экспериментальному уравнению скорости (5) для комплексов **2** и **13**, а константа k в уравнении (5) равна $k_1 \cdot 1/K_1$. Из известного значения K_1 ($pK_1 = 4,3$ [29]) можно рассчитать значения констант скорости для лимитирующей стадии (9). Для комплексов **2** и **13** значения этих констант при 298 К составляют $k_1 = 3,85 \cdot 10^{-3}$ и $3,71$, соответственно.

Отсутствие в системе ЭСП реакционной смеси CuP —кислота спектра промежуточного комплекса $[\text{CuH}_2\text{P}]^{2+}$ с бидентатной координацией макроцикла и известная из литературы низкая устойчивость таких диаминовых комплексов [21] подтверждают правильность выделения в качестве лимитирующей стадии — (9) с переходным состоянием **16**:



Рассмотренная выше схема 4 (реакции 9—12) справедлива, вероятно, и для комплекса **11**. Однако при переходе в среду с более высокой концентрацией H_2SO_4 , где диссоциирует комплекс **11**, необходимо учитывать наличие в равновесной концентрации (уравнение 11) неионизированных молекул H_2SO_4 . В таком случае исходный комплекс **11** будет разлагаться по двум направлениям:



Скорость реакции будет равна:

$$-dC_{\text{CuP}}/dt = (k_1' \cdot C_{\text{AcOH}_2^+} + k_2' \cdot C_{\text{H}_2\text{SO}_4}) \cdot C_{\text{CuP}} \quad (17)$$

Здесь C_{AcOH_2} и $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ — равновесные концентрации.

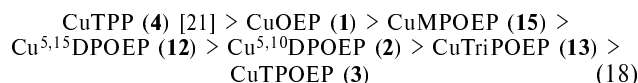
После преобразований, аналогичных описанным выше, с учетом экспериментального уравнения (8) получим равенства:

$$k_1 = k_1'; k_2 = k_2'; C^0_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cong C_{\text{AcOH}_2}$$

Последнее означает, что в выражении $C^0_{\text{H}_2\text{SO}_4} = C_{\text{AcOH}_2} + C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ равновесной концентрацией H_2SO_4 по-прежнему можно пренебречь.

Из рассмотренных примеров реакций диссоциации металлопорфиринов следует, что изменение детального механизма процесса связано с изменением кислотно-основных свойств смешанного растворителя AcOH — H_2SO_4 . В широком интервале составов растворителя следует ожидать более существенных изменений кинетики реакций диссоциации металлопорфиринов.

Реакционная способность комплексов меди с мезо-фенил-замещенным октаэтилпорфином (см. k при 298 К, табл. 3) увеличивается с ростом числа фенильных групп. Действительно, как было установлено ранее [24, 25], октаэтилпорфирин меди **1** диссоциирует только при достижении концентрации $0,10$ моль/л H_2SO_4 в AcOH . Тетрафенилоктаэтилпорфирин меди **3** диссоциирует с измеримой скоростью уже в 100%-й AcOH без добавок H_2SO_4 ($k_{\text{эф}}^{298} = 4,7 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$). Таким образом, по убывающей кинетической устойчивости комплексы можно расположить в следующий ряд, соответствующий ряду возрастания $k_{\text{эф}}$ при 298 К (кислотности среды):



Судя по порядку чередования комплексов в ряду (18), понижение кинетической устойчивости в этом ряду связано с электроакцепторными свойствами фенильных заместителей. Фенильное замещение уменьшает электронную плотность на связях и атомах макроцикла и приводит к уменьшению прочности донорно-акцепторных σ -связей $\text{N} \rightarrow \text{Cu}$. Этот вывод подтверждается соотношением величин параметров активации рассматриваемых комплексов. Так, для реакций с изоэнтропийной активацией (комплексы **2** и **15**) энергия активации повышается вместе с ростом устойчивости комплекса. Для комплекса **12** можно было ожидать в соответствии с рядом (18) промежуточного значения E_a по отношению к комплексам **2** ($E_a = 33$ кДж/моль) и **15** ($E_a = 51$ кДж/моль). Однако у комплекса **12** наблюдается низкое значение E_a за счет резкого понижения ΔS^\ddagger (возрастание роли эффектов сольватации переходного состояния). Комплекс **13** в ряду (18) превышает по устойчивости лишь соединение **3**. Однако реакция его диссоциации характеризуется высоким значением E_a . Этот комплекс диссоциирует в среде с минимальными добавками H_2SO_4 ($\sim 10^{-4}$ моль/л), в которой концентрация заряженных частиц мала. По-видимому, с этим связано понижение роли эффектов сольватации переходного состояния (положительное значение ΔS^\ddagger) и, как следствие, рост величины E_a .

Можно было ожидать, что электронный эффект мезо-фенильного замещения в ряду (18) будет способствовать росту вклада в устойчивость комплексов от дативных π -связей $\text{Cu} \rightarrow \text{N}$. Однако это положение не реализуется. Очевидно, что кроме электронных эффектов фенильных групп необходимо также учитывать вклад стерического фактора при замещении. По данным рентгеноструктурного анализа [30, 31] и результатам оптимизации геометрической структуры молекул с использованием метода ZINDO 1 [28], предусматривающего учет дативного π -взаимодействия катиона металла с порфириновым лигандом, координацион-

ный центр октаэтилпорфина остается планарным при введении одного фенильного заместителя. При дальнейшем *мезо*-замещении происходит рост деформации макроцикла, и структура комплекса тетрафенилзамещенного октаэтилпорфина становится «гофрированной». В связи с нарастанием в ряду (18) деформации ароматического макроцикла ухудшаются условия образования обратных дативных π -связей $\text{Cu} \rightarrow \text{N}$, что приводит к дестабилизации комплексов в указанном ряду.

Влияние стерического эффекта фенильных заместителей следует и из сравнения кинетической устойчивости комплекса **2** и его симметрично замещенного изомера **12**. Комплексы **2** и **12** диссоциируют с одинаковыми скоростями при разных добавках серной кислоты в AcOH . Концентрация H_2SO_4 в 15 раз больше в случае **12**.

Октаметилпорфин, его *мезо*-фенилпроизводные и их медные комплексы имеют очень низкую растворимость в органических растворителях, некоторые из них практически нерастворимы. Поэтому получить и изучить металлопорфирины в растворах удалось лишь в случае монофенилзамещенного и тетрафенилзамещенного октаметилпорфина (комплексы **11** и **14**). Оказалось, что устойчивость этих соединений в растворах очень близка к таковой для аналогичных комплексов ряда октаэтилпорфина. Тетрафенилзамещенные комплексы **14** и **3** разрушаются при комнатной температуре в 100% AcOH , не содержащей добавок H_2SO_4 . Монофенилзамещенные **11** и **15** диссоциируют с одинаковыми скоростями в смешанном растворителе $0,05 \pm 0,1$ моль/л H_2SO_4 в AcOH .

Соединения ряда октаэтилпорфина (**2**, **12**, **13**, **15**) диссоциируют в смешанном растворителе с лимитирующей стадией первого порядка по $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4$ (уравнение 13). А соединения ряда октаметилпорфина, как установлено на примере комплекса **11**, — с лимитирующей стадией, в кинетическое уравнение для которой (уравнение 17) кроме $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4$ входит концентрация AcOH_2^+ в первой степени. Рост порядка по кислотному реагенту в последнем случае, очевидно, объясняется возрастанием основности макроцикла и координированных атомов азота при переходе от этильных к метильным заместителям.

Таким образом, среди исследованных металлопорфиринов существенную каталитическую активность в реакции разложения H_2O_2 проявляют CuTPP и CuDPOEP , занимающие, соответственно, первое и промежуточное положение по прочности связывания макроциклического лиганда (ряд 18). Каталитическая активность самого стабильного из изученных комплексов с алкильными заместителями в макроцикле CuOEP (**1**) как и наименее устойчивого комплекса CuTROEP (**3**) (ряд 18) (что было отмечено в предыдущем разделе) всего лишь сравнима с таковой для солей меди. Отсюда следует важный вывод о том, что для эффективного катализа реакции разложения пероксида необходим β -алкилзамещенный порфириновый комплекс меди умеренной стабильности. Действительно слишком высокая устойчивость металлопорфина приводит к понижению координирующей способности катализатора по отношению к молекуле пероксида на первой стадии (схема 2), а слабое связывание макроцикла хотя и облегчает упомянутую реак-

цию, но зато приводит к замедлению отщепления лигандов OH^\bullet в $(\text{OH})\text{CuP}^{+\bullet}$ в ходе медленной стадии (схема 2). В случае CuTPP — комплекса тетрафенилпорфина, не замещенного по β -положениям, наблюдается максимальная устойчивость координационного центра по связям $\text{Cu}-\text{N}$ и одновременно высокая каталитическая активность. Это подтверждает высказанное выше положение о присутствии в комплексе обратных дативных π -связей ($\text{Cu} \rightarrow \text{N}$), что приводит к повышению положительного эффективного заряда на металле и способности к координации пероксида водорода в ходе каталитической реакции его разложения.

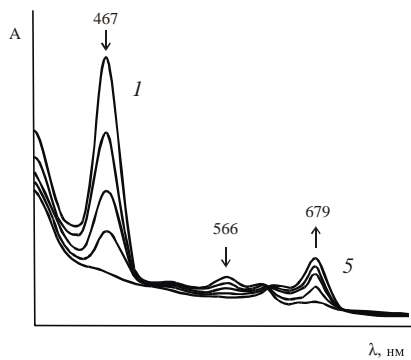
Прежде, чем перейти к рассмотрению каталитической активности порфиринов марганца(III), для которых можно ожидать изменения количественных параметров каталитического действия из-за повышения эффективного положительного заряда атома-комплексообразователя и его координационной ненасыщенности, проведем анализ результатов, полученных при изучении природы химического воздействия пероксида водорода непосредственно на металлопорфирин.

Количественная характеристика и механизм реакций окисления порфиринов марганца(III) пероксидом водорода

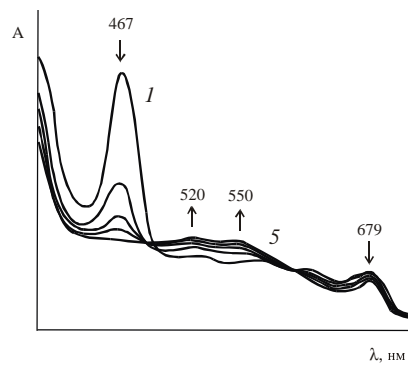
При изучении каталитической активности металлопорфиринов и металлофталоцианинов в реакции разложения пероксида водорода [4, 32] часто отмечается заметная деградация катализатора (достигает 30—50%) или подавление его активности избытком добавляемых в систему оснований, таких как имидазол. Имеется также указание на протекание процессов окисления—восстановления катализатора в ходе реакции разложения H_2O_2 . Поэтому важно исследовать природу и кинетику процесса превращения порфириновых катализаторов под действием пероксида водорода. В работах [33, 34], опубликованных еще в 60-е годы прошлого века, показано, что металлофталоцианины подвергаются окислительной деструкции под действием H_2O_2 в кислой среде. Феофитин и его комплексы с металлами также окисляются, но значительно медленнее.

Авторами данного обзора проведено спектрофотометрическое и кинетическое исследование реакции ацетатного и хлоридного экстракомплексов тетрафенилпорфина марганца(III) с пероксидом водорода в водно-органической среде ($\text{DMFA}-\text{H}_2\text{O}$) при температурах 288—308 К и обоснован механизм многостадийного процесса одноэлектронного окисления металлопорфина.

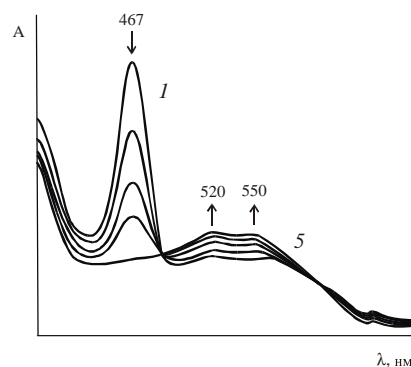
Спектрофотометрическое исследование реакции $(\text{Cl})\text{MnTPP}$ **7** с пероксидом водорода показало наличие трех интервалов концентраций пероксида $0,017 \pm 0,5$, $0,67 \pm 1,0$ и $1,26 \pm 3,98$ моль/л, для каждого из которых обнаружены по две изобестические точки в области длин волн соответственно при 620, 730; 485, 605; 485, 605 нм (рис. 6 *a—в*). С использованием литературных данных [35—37] идентифицированы конечные продукты: одноэлектронно окисленная форма с локализацией дефицита электрона на ароматическом макроцикле — π -катион-радикал тетрафенилпорфина марганца(III) в первом диапазоне концентраций (рис. 6*a*, кривая 5) и окисленная по атому марганца форма — тетрафенилпорфирин марганца(IV) при бо-



а



б



в

Рис. 6. Электронные спектры поглощения (Cl)Mn^{III}TPP в ходе реакции с H₂O₂ при 298 К.

(а) $C^0_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,017$ моль/л. 1 — в начальный момент времени, 5 — по окончании реакции; (б) $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1,0$ моль/л. 1 — в начальный момент времени, 5 — по окончании реакции; (в) $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2,52$ моль/л. 1 — в начальный момент времени, 5 — по окончании реакции. Остальные кривые соответствуют промежуточным моментам времени

лее высоких концентрациях пероксида (рис. 6 б, в, кривые 5). В первой и третьей областях концентраций H₂O₂ начальный спектр соответствует (Cl)Mn^{III}TPP (рис. 6 а, в, линии 1). Начальный ЭСП во втором диапазоне концентраций представляет собой кривую, в которой присутствуют максимумы полос поглощения (Cl)Mn^{III}TPP и его π-катион-радикала (рис. 6 б, линия 1). Во всех случаях в ходе кинетических измерений обнаружен первый порядок по исходному металлопорфиру и определены константы скорости реакции формального первого порядка. В первой об-

ласти концентраций при C_{H₂O₂} от 0,017 до 0,1 моль/л наблюдается удовлетворительная линейная корреляция $k^T_{\text{эф}}$ от C_{H₂O₂}, свидетельствующая о первом порядке реакции по [H₂O₂], которая, однако, нарушается в интервале C_{H₂O₂} 0,1÷0,5 моль/л. Во второй области нет зависимости $k_{\text{эф}}$ от C_{H₂O₂}. При концентрациях H₂O₂ от 1,26 до 3,32 моль/л (третья область) порядок реакции по [H₂O₂] равен -1/2. Рассмотренные результаты позволили записать найденные экспериментально полные кинетические уравнения для интервалов концентраций H₂O₂ 0,017÷0,1 и 1,26÷3,32 моль/л, соответственно:

$$-dC_{(\text{Cl})\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPP}}/d\tau = k_{\nu 1} C_{(\text{Cl})\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPP}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2} \quad (19)$$

$$-dC_{(\text{Cl})\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPP}}/d\tau = k_{\nu 3} C_{(\text{Cl})\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPP}} \cdot C^{-1/2}_{\text{H}_2\text{O}_2} \quad (20)$$

где $k_{\nu 1}$ и $k_{\nu 3}$ — истинные константы скорости реакции разложения H₂O₂ в 1-м и 3-м диапазонах концентраций.

С учетом данных рис. 6 можно предположить для суммарной реакции, описываемой кинетическим уравнением (19), следующие элементарные стадии реакции порфиринов марганца(III) с пероксидом водорода в низких концентрациях (схема 5).

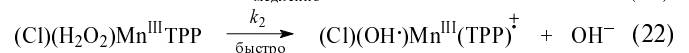
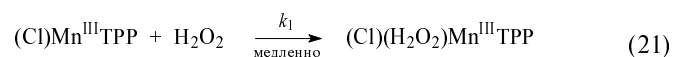


Схема 5

Кинетическое уравнение для лимитирующей стадии (21) совпадает с найденным экспериментально (уравнение 19), т.е. $k_{\nu 1} = k_1$. Экстракомплекс (Cl)(H₂O₂)Mn^{III}TPP с координированной в шестое координационное положение молекулой H₂O₂ не накапливается в реакционной смеси, так как быстро подвергается окислению по макроциклу по уравнению (22) (рис. 6 а).

Для третьего интервала концентраций H₂O₂ схема реакций сложнее. На схеме 6 представлены элементарные стадии реакции порфиринов марганца(III) с пероксидом водорода в высоких концентрациях (уравнения 23—27).

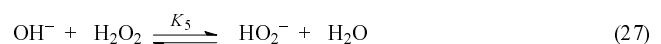
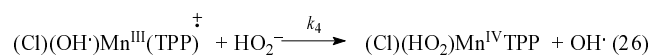
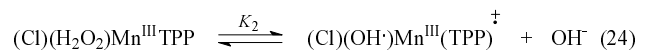
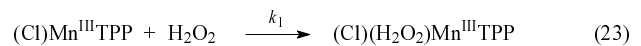


Схема 6

Первая стадия (23), аналогичная стадии (21), проходит при высоких концентрациях H₂O₂ быстро. Затем происходит перенос электрона с легко поляризуемого порфиринового макроцикла на координированную молекулу пероксида с установлением равновесия (24). Атака HO₂⁻, образующегося в ходе установления равновесия (25) и (27), на центральный атом металла катион-радикального комплекса марганца способству-

ет медленному превращению по уравнению (26). Перенос электронной плотности на катион марганца(III) при координации HO_2^- облегчает процесс восстановления макроцикла.

Уравнение скорости для лимитирующей стадии имеет вид:

$$-dC_{(\text{Cl})(\text{OH}^*)\text{Mn}^{\text{III}}\text{TRP}^{+\bullet}}/dt = k_4 C_{(\text{Cl})(\text{OH}^*)\text{Mn}^{\text{III}}\text{TRP}^{+\bullet}} \cdot C^{-1/2} \text{HO}_2^- \quad (28)$$

После выражения концентрации $(\text{Cl})(\text{OH}^*)\text{Mn}^{\text{III}}\text{TRP}^{+\bullet}$ последовательно через константы равновесия K_2 , K_5 и K_3 получаем уравнение (29), и после выражения концентрации HO_2^- из уравнения (25) получаем уравнение (30):

$$\begin{aligned} C_{(\text{Cl})(\text{OH}^*)\text{Mn}^{\text{III}}\text{TRP}^{+\bullet}} &= K_2 C_{(\text{Cl})\text{Mn}^{\text{III}}\text{TRP}} \cdot C^{-1} \text{OH}^- = \\ &= K_2 \cdot C_{(\text{Cl})\text{Mn}^{\text{III}}\text{TRP}} \cdot K_5 \cdot C^{-2} \text{HO}_2^- = \\ &= K_2 \cdot C_{(\text{Cl})\text{Mn}^{\text{III}}\text{TRP}} \cdot K_5 \cdot K_3^{-1} \cdot C^{-1} \text{H}_2\text{O}_2 \quad (29) \end{aligned}$$

$$C_{\text{OH}_2^-} = K_3^{1/2} \cdot C^{1/2} \text{H}_2\text{O}_2 \quad (30)$$

Оба эти значения подставляем в уравнение (28):

$$\begin{aligned} -dC_{(\text{Cl})(\text{OH}^*)\text{Mn}^{\text{III}}\text{TRP}^{+\bullet}}/dt &= k_4 K_2 C_{(\text{Cl})\text{Mn}^{\text{III}}\text{TRP}} K_5 K_3^{-1} \times \\ &\times C^{-1} \text{H}_2\text{O}_2 K_3^{1/2} C^{1/2} \text{H}_2\text{O}_2 = \\ &= \text{const} \cdot C_{(\text{Cl})\text{Mn}^{\text{III}}\text{TRP}} \cdot C^{-1/2} \text{H}_2\text{O}_2 \quad (31) \end{aligned}$$

Уравнение (31) согласуется с найденным экспериментально уравнением (20).

Таким образом, $k_{v3} = k_4 \cdot K_2 \cdot K_5 \cdot K_3^{-1/2}$.

В табл. 5 приведены численные значения k_{v1} и k_{v3} , найденные оптимизацией зависимостей в координатах: эффективная константа скорости реакции $(\text{Cl})\text{Mn}^{\text{III}}\text{TRP}$ с H_2O_2 — $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ и $-\lg k_{\text{эф}} - C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ для реакции в интервале концентраций H_2O_2 1,26÷3,32 моль/л. На основе полученных данных можно представить суммарную схему реакции $(\text{Cl})\text{MnTRP}$ с H_2O_2 при всех изученных концентрациях пероксида водорода (схема 7).

При невысоких концентрациях H_2O_2 реакция лимитируется стадией координации H_2O_2 на металле в составе $(\text{Cl})\text{MnTRP}$ (k_1), при высоких — стадией одноэлек-

тронного внутримолекулярного окисления-восстановления $(\text{Cl})(\text{OH}^*)\text{Mn}^{\text{III}}\text{TRP}^{+\bullet}$ до $(\text{Cl})(\text{HO}_2)\text{Mn}^{\text{IV}}\text{TRP}$ (k_4) благодаря координации сильного нуклеофила HO_2^- (вместо OH^*) марганцем(III).

В условиях избытка H_2O_2 окисленный по центральному атому марганца комплекс $(\text{Cl})(\text{HO}_2)\text{Mn}^{\text{IV}}\text{TRP}$ достаточно устойчив во времени.

Как уже отмечалось, при промежуточных концентрациях H_2O_2 не удалось экспериментально определить полное кинетическое уравнение. Из данных рис. 6б следует, что в условиях проведения реакции конечный продукт — $(\text{Cl})(\text{HO}_2)\text{Mn}^{\text{IV}}\text{TRP}$ образуется как из исходного $(\text{Cl})\text{Mn}^{\text{III}}\text{TRP}$, так и из $(\text{Cl})(\text{OH}^*)\text{Mn}^{\text{III}}\text{TRP}^{+\bullet}$.

Реакция окисления порфирина марганца(III) пероксидом водорода оказалась весьма чувствительной к природе ацидолиганда в составе смешаннолигандного ацидопорфиринового комплекса. Ацетатный экстракомплекс $(\text{AcO})\text{Mn}^{\text{III}}\text{TRP}$ реагирует с H_2O_2 намного быстрее, чем хлоридный $(\text{Cl})\text{Mn}^{\text{III}}\text{TRP}$. Спектральным методом удается измерить скорость процесса образования π -катион-радикала $(\text{AcO})(\text{OH}^*)\text{Mn}^{\text{III}}\text{TRP}^{+\bullet}$ в интервале концентраций H_2O_2 от 0,013 до 0,511 моль/л. Уже при $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$, равной 1,0 моль/л, реакция проходит мгновенно, причем продуктом в этом случае является $(\text{AcO})(\text{HO}_2)\text{Mn}^{\text{IV}}\text{TRP}$.

Порядок по $[\text{H}_2\text{O}_2]$ для данной реакции при низких $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (0,013—0,052 моль/л) близок к 1 (0,72), что указывает на общность ее механизма с таковым для $(\text{Cl})\text{Mn}^{\text{III}}\text{TRP}$ (схема 7, путь $k_1 \rightarrow k_2$). С повышением $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ до 0,5 моль/л наблюдается понижение порядка по $[\text{H}_2\text{O}_2]$, что связано, по-видимому, с возрастанием исходной концентрации H_2O_2 за счет реакции (25). Рост реакционной способности в случае $(\text{AcO})\text{Mn}^{\text{III}}\text{TRP}$ можно объяснить лишь более прочным связыванием ацидолиганда AcO^- по сравнению с Cl^- . Очевидно, что в среде ДМФА— H_2O , где проходит реакция, в исходном комплексе при координации

Таблица 5

Истинные константы скорости и активационные параметры реакции $(\text{Cl})\text{MnTRP}$ с H_2O_2

Интервал $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$, моль/л	T , К	$k_v \cdot 10^2$, $\text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{л}^*$	E , кДж/моль	ΔS^\ddagger , Дж/(моль · К)
0,017÷0,10	288	1,41	70 ± 1	-44 ± 3
	298	3,90		
	308	9,45		
1,26÷3,32	288	0,72	46 ± 1	-133 ± 3
	298	1,34		
	308	2,51		

* $k_v = k_{v1}$ и k_{v3} для интервалов $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ 0,017÷0,10 и 1,26÷3,32, соответственно

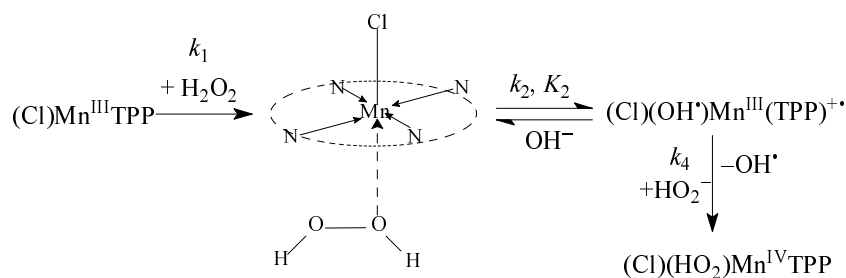


Схема 7

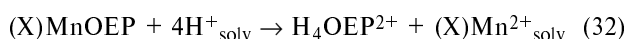
H_2O_2 происходит замещение координированной в шестое координационное положение молекулы ДМФА. Благодаря эффекту *транс*-влияния лиганда AcO^- (взаимное влияние лигандов Черняева) замещение проходит легче для комплекса $(\text{AcO})\text{Mn}^{\text{III}}\text{TRP}$, чем для $(\text{Cl})\text{Mn}^{\text{III}}\text{TRP}$. Кроме того, благодаря возможности передачи электронных эффектов ацидолиганда через переходный металл с частично заполненной *d*-оболочкой на макроцикл, последний легче отдает электрон с образованием π -катион-радикала в составе $(\text{AcO})\text{Mn}^{\text{III}}\text{TRP}$ по сравнению с $(\text{Cl})\text{Mn}^{\text{III}}\text{TRP}$.

Из материала, который будет изложен в следующем разделе, следует, что изученные порфирины марганца(III) обладают каталазной активностью в щелочной среде. Рассмотренные результаты показывают легкость образования одноэлектронно-окисленных форм комплексов и отсутствие деструкции макроцикла при взаимодействии с H_2O_2 . Это делает $\text{Mn}(\text{III})$ порфирины весьма перспективными для использования в качестве моделей природных катализаторов.

Устойчивость порфиринов марганца(III) по отношению к кислотам

Устойчивость координационного узла в ацидопорфириновых комплексах марганца(III) изучена авторами данного обзора на примере *мезо*-тетрафенилпорфина и октаэтилпорфина. В целом координационная химия *мезо*-тетрафенилпорфириновых комплексов марганца $(\text{X})_{n-2}\text{MnTRP}$ исследована [38]. Так, известно, что $(\text{Cl})\text{MnTRP}$ диссоциирует в смешанном растворителе $\text{AcOH} - 3-8$ моль/л H_2SO_4 со скоростями $10^{-4}-10^{-5} \text{ c}^{-1}$. К настоящему времени установлено [22, 23], что соединения порфирина и его комплексы, содержащие либо *мезо*-фенильные заместители, либо β -алкильные имеют значительно различающиеся химические свойства. β -Октаэтилпорфин H_2OEP и *мезо*-тетрафенилпорфин H_2TRP могут образовывать стабильные комплексы одного и того же металла в различных степенях окисления. Так, комплекс $\text{Pb}(\text{II})$, известный для H_2OEP [22], с H_2TRP не образуется; при синтезе по реакции комплексообразования с солью металла неизменно продуктом является $(\text{X})_2\text{Pb}(\text{IV})\text{TRP}$. Комплексные соединения H_2OEP получены, изучены их электрохимические, окислительно-восстановительные и прикладные характеристики [39]. Однако прогресс в исследовании каталитических свойств октаалкилпорфиринов сдерживается отсутствием данных по их устойчивости по отношению к воздействиям агрессивных агентов. Первые результаты количественного изучения реакционной способности комплексов H_2OEP с марганцем по отношению к сильным кислотам получены совсем недавно и поэтому рассматриваются в данном разделе подробно.

Комплексы $(\text{Cl})\text{MnOEP}$ и $(\text{AcO})\text{MnOEP}$ хорошо растворимы и устойчивы в ледяной AcOH . В H_2SO_4 комплексы подвергаются превращению, конечный продукт которого — дикатион $\text{H}_4\text{OEP}^{2+}$ [40] (уравнение 32). Свободный макроциклический лиганд H_2OEP не накапливается в ходе реакции.



Скорость реакции (32) измерена в области концентраций H_2SO_4 от 17,55 до 18,66 моль/л. Реакция дис-

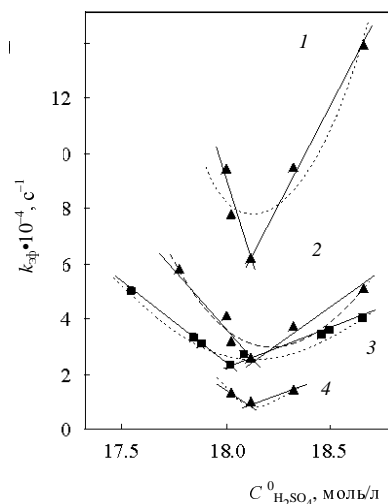


Рис. 7. Зависимость эффективных констант скорости $k_{\text{эф}}$ от исходной концентрации H_2SO_4 для $(\text{Cl})\text{MnOEP}$ (1, 2, 4) и $(\text{AcO})\text{MnOEP}$ (3).

$T, \text{ K}: 1 - 308; 2, 3 - 298; 4 - 288; (R^2 = 0,995)$

социации имеет формальный первый порядок по металлпорфиру. Зависимость константы скорости диссоциации от исходной концентрации серной кислоты ($\text{C}^0_{\text{H}_2\text{SO}_4}$) имеет экстремальный характер (рис. 7). В области концентраций серной кислоты от 17,5 до 18,1 моль/л $k^T_{\text{эф}}$ с ростом $\text{C}^0_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ уменьшаются, в области концентраций от 18,1 до 18,66 моль/л — увеличиваются. Экстремум зависимости $k^T_{\text{эф}} - \text{C}^0_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ наблюдается при концентрации H_2SO_4 , когда равновесная концентрация неионизированных молекул H_2SO_4 в 3,5—4 раза больше концентрации H_3O^+ [41]. Подобная зависимость (рис. 7) получена для реакций диссоциации металлпорфиринов в H_2SO_4 впервые [42]. В первой из указанных областей концентраций H_2SO_4 наблюдается прямолинейная зависимость $\lg k^T_{\text{эф}} - \lg[\text{H}_3\text{O}^+]$ с тангенсом угла наклона, близким к 2. По-видимому, аналогичные закономерности реакции (32) сохраняются в более разбавленной H_2SO_4 вплоть до нижней границы области Бранда. С учетом представленных кинетических данных можно записать уравнение (33) для скорости диссоциации третьего порядка и превращения в ходе диссоциации $(\text{X})\text{MnOEP}$ в H_2SO_4 (схема 8):

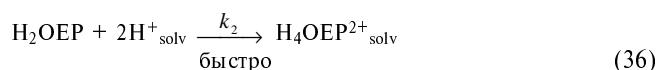
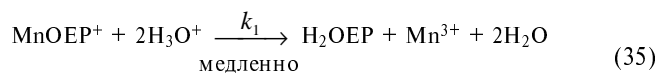
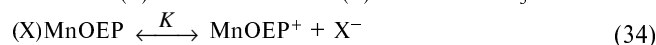
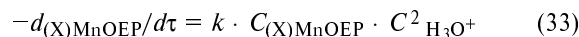


Схема 8

Скорость лимитирующей стадии (35) равна:

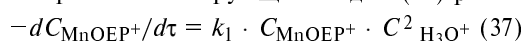


Таблица 6

Истинные константы скорости k третьего порядка, энергии и энтропии активации диссоциации октаэтилпорфиринов марганца в концентрированной H_2SO_4

T, K	$k \cdot 10^5, \text{ моль}^{-2} \cdot \text{л}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	$E, \text{ кДж/моль}$	$\Delta S^\ddagger, \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$	$k \cdot 10^5, \text{ моль}^{-2} \cdot \text{л}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	$E, \text{ кДж/моль}$	$\Delta S^\ddagger, \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$
(Cl)MnOEP						
17,78±18,12 M H_2SO_4						
288	0,77 ± 0,01	68 ± 2	-114 ± 6	0,05 ± 0,01	72 ± 3	-123 ± 10
298	2,06 ± 0,10			0,13 ± 0,06		
308	4,81 ± 0,08			0,35 ± 0,04		
(AcO)MnOEP						
17,55±18,03 M H_2SO_4						
298	1,37 ± 0,10			0,12 ± 0,01	18,03±18,66 M H_2SO_4	

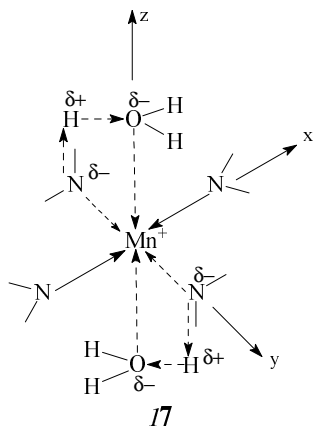
Используя выражение для концентрации $C_{MnOEP^+} = K \cdot C_{(X)MnOEP} \cdot C_{X^-}^{-1}$ приходим к равенству:

$$k = k_1 \cdot K \cdot C_{X^-}^{-1} \quad (38)$$

Таким образом, в константу скорости k наряду с константой скорости лимитирующей стадии k_1 входит постоянная в условиях экспериментов величина, включающая константу равновесия (34) и концентрацию ацидолиганда.

Истинные значения k представлены в табл. 6.

Такое же уравнение скорости получено ранее [21, 43] для стабильных металлофталоцианинов и $(Cl)_3NbTPP$ в концентрированной H_2SO_4 . Как и в случае комплекса Nb(V) и металлофталоцианинов, в качестве донора протона выступает H_3O^+ . Таким образом, реакция диссоциации $(X)MnOEP$ вероятно протекает в рамках сольвопротолитического тримолекулярного механизма замещения лигандов с переходным состоянием $[MnOEP^+ \cdot 2H_3O^+]^\ddagger$ 17. Очевидно, что равновесие (34) становится кинетически значимым благодаря эффекту *цис*-влияния электроноизбыточного макроцикла октаэтилпорфина на связь Mn—X, которая становится более полярной по сравнению с комплексами Mn с H_2TPP . Последние диссоциируют в уксуснокислых растворах H_2SO_4 без предварительной ионизации связей Mn—X [38].



При концентрациях H_2SO_4 больше 18,1 моль/л наблюдаются прямолинейные зависимости $k_{эф} =$

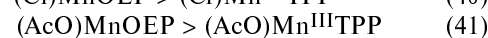
$= f(C_{H_2SO_4})$ и $\lg k_{эф} = f(\lg C_{H_2SO_4})$, где $C_{H_2SO_4}$ — равновесная концентрация. При обработке последней зависимости по методу наименьших квадратов получается порядок реакции по $C_{H_2SO_4}$ близкий к 2 [42]. Таким образом, в области высоких концентраций H_2SO_4 реакция (32) описывается кинетическим уравнением третьего порядка:

$$-dC_{(X)MnOEP}/dt = k \cdot C_{(X)MnOEP} \cdot C_{H_2SO_4}^2 \quad (39)$$

Кинетическое уравнение иного вида, чем уравнение (33) для H_2SO_4 высоких концентраций, объясняется, по-видимому, не сдвигом равновесия ионизации ацидолиганда [уравнение (34)], а значительным изменением равновесного состава среда—реагент. Действительно, диэлектрическая проницаемость растет по мере приближения к 100%-й H_2SO_4 . А концентрация H_3O^+ становится в несколько раз меньше концентрации неионизированной H_2SO_4 [41], что приводит к смене природы протонодонорной частицы, активной в элементарной лимитирующей реакции (35).

Итак, сложная система равновесий ионизации ацидокомплексов изученных порфиринов марганца и молекул H_2SO_4 и необратимых реакций диссоциации координационных центров по связям Mn—N приводит к появлению новых кинетических закономерностей при изменении интервала концентраций H_2SO_4 . Различия в скоростях диссоциации (Cl)MnOEP и (AcO)MnOEP (табл. 6) связаны, по-видимому, с различием в величине константы равновесия K ионизации ацидо-лигандов [уравнение (34)].

С учетом изложенных результатов и имеющихся данных по механизмам и количественным характеристикам диссоциации порфиринов марганца(III) можно представить следующие пары соединений по устойчивости координационного центра (связи Mn—N), что соответствует возрастанию $k_{эф}$ и кислотности среды диссоциации:



Таким образом, замена четырех *мезо*-фенильных заместителей в комплексах марганца с тетрафенилпорфином на 8 β -алкильных приводит к росту кинетической устойчивости макроциклического комплекса.

Порфирины марганца(III) — модели природных каталаз

Таблица 8

Каталазная активность порфиринов марганца(III) и H₂TRP исследована для реакции, протекающей в гомогенных условиях [44—48]. Исходный реагент H₂O₂, комплекс марганца (или H₂TRP) и КОН находятся в водно-органической фазе (органический компонент — ДМФА). В случае отсутствия КОН в такой системе разложения H₂O₂ не происходит. Константа скорости реакции разложения пероксида водорода нулевого порядка по кислороду (таблицы 7—9) увеличивается с ростом концентраций комплекса, КОН и H₂O₂ при использовании в экспериментах метода избыточных концентраций. Постоянство скорости реакции при изменении концентрации H₂TRP и ее незначительное отличие от соответствующей величины в отсутствие H₂TRP свидетельствует о том, что свободный порфирин не катализирует рассматриваемую реакцию.

Порфириновые комплексы марганца(III) проявляют существенную каталазную активность, повышая скорость процесса и понижая энергию активации. Присутствие (AcO)MnTRP **8** в реакционной смеси снижает энергию активации более чем в 5 раз (с 73 до 13 кДж/моль), (Cl)MnTRP **7** — в 1,5 раза (до 47 кДж/моль). Каталитическая активность сольваток комплексов MnX₂ также проявляется.

Во всех случаях (табл. 7—9) наблюдается удовлетворительная корреляция между скоростью разложения H₂O₂ *W* и концентрацией катализатора, H₂O₂ и

Таблица 7

Зависимость скорости разложения H₂O₂ (*W*) и каталитической активности (*A*) катализатора от концентрации катализатора.

Исходные концентрации C_{H₂O₂} = 3,98 моль/л, C_{КОН} = 1,9 · 10⁻² моль/л. T = 343 К

Катализатор	C _{кат} · 10 ⁵ , моль/л	W, мл O ₂ /мин	A, с ⁻¹
Без катализатора	—	0,8 ± 0,2	—
(Cl)MnMPOMP 9	0,13	1,2 ± 0,1	55 ± 3
	0,38	1,5 ± 0,2	23 ± 2
	1,05	2,1 ± 0,4	12 ± 2
	2,11	3,5 ± 0,3	9 ± 1
(Cl)MnTRP 7	0,81	1,5 ± 0,1	11 ± 1
	2,25	1,7 ± 0,2	4,5 ± 0,5
	8,05	2,3 ± 0,3	1,8 ± 0,3
	11,60	2,6 ± 0,1	1,3 ± 0,1
(AcO)MnTRP 8	0,40	1,0 ± 0,1	14,0 ± 1,5
	0,80	1,2 ± 0,1	9,1 ± 0,5
	3,98	1,4 ± 0,2	2,0 ± 0,4
	7,96	1,7 ± 0,2	1,3 ± 0,2
MnCl ₂	0,60	1,26 ± 0,04	12,4 ± 0,4
	1,43	1,3 ± 0,1	5,5 ± 0,5
	5,95	1,4 ± 0,3	1,5 ± 0,3
	11,90	1,7 ± 0,2	0,8 ± 0,1
Mn(AcO) ₂	0,62	1,0 ± 0,1	9,6 ± 1,0
	1,27	1,2 ± 0,1	5,5 ± 0,5
	6,20	1,4 ± 0,1	1,3 ± 0,1
	12,70	1,52 ± 0,07	0,70 ± 0,04
H ₂ TRP	0,85	1,1 ± 0,1	—
	1,69	1,1 ± 0,1	—
	8,45	1,1 ± 0,1	—
	16,90	1,00 ± 0,02	—

Зависимость скорости разложения H₂O₂ (*W*) и каталитической активности (*A*) катализатора от концентрации H₂O₂.

Исходные концентрации C_{КОН} = 1,9 · 10⁻² моль/л, C_{(AcO)MnTRP} = 0,8 · 10⁻⁵ моль/л, C_{(Cl)MnTRP} = 0,47 · 10⁻⁵ моль/л. T = 343 К

Катализатор	C _{H₂O₂} , моль/л	W, мл O ₂ /мин	A, с ⁻¹
(AcO)MnTRP* 8	1,99	0,76 ± 0,04	5,6 ± 0,3
	2,98	1,01 ± 0,05	7,5 ± 0,3
	3,98	1,23 ± 0,07	9,1 ± 0,5
	4,98	1,5 ± 0,1	11,3 ± 1,0
(Cl)MnTRP* 7	1,99	0,59 ± 0,02	7,4 ± 0,2
	2,98	0,94 ± 0,04	11,8 ± 0,5
	3,98	1,58 ± 0,05	19,8 ± 0,6
	4,98	2,36 ± 0,13	29,6 ± 1,6

* Начальная C_{КОН} = 1,5 · 10⁻² моль/л

Таблица 9

Зависимость скорости разложения H₂O₂ (*W*) и каталитической активности (*A*) катализатора от концентрации щелочи.

Исходные концентрации C_{H₂O₂} = 3,98 моль/л, C_{(Cl)MnTRP} = 0,47 · 10⁻⁵ моль/л. T = 343 К

Катализатор	C _{КОН} , моль/л	W, мл O ₂ /мин	A, с ⁻¹
(Cl)MnTRP	0,015	1,58 ± 0,05	19,8 ± 0,6
	0,044	1,75 ± 0,05	21,9 ± 0,6
	0,077	1,89 ± 0,06	23,7 ± 0,7

ОН⁻ в первой степени, что указывает на первый порядок реакции по соответствующему компоненту:

$$\frac{dC_{O_2}}{d\tau} = k \cdot C_{кат.} \cdot C_{H_2O_2} \cdot C_{OH^-} \cdot C_{O_2}^0 \quad (42)$$

При использовании хлорзамещенных порфиринов марганца(III) и сольваток комплекса MnCl₂Solv₄ линейная зависимость скорости реакции от концентрации катализатора наблюдается во всем исследованном интервале концентраций. В случае соединений с ацетатионом происходит резкое уменьшение скорости реакции при низких концентрациях катализатора, что связано с повышением реакционной способности ацетатных комплексов в реакции координации H₂O₂ (обсуждается ниже) и в реакции окисления порфирина марганца пероксидом водорода. Последняя реакция подробно рассматривалась в данной статье ранее.

Численное значение истинной константы скорости *k* для реакции в присутствии (Cl)MnTRP, найденное как среднее арифметическое значение констант, полученных оптимизацией зависимостей скорости процесса от концентраций катализатора и КОН, составляет (0,12 ± 0,04) л³ · моль⁻² · с⁻¹.

Как показано в разделе, посвященном окислению Mn^{III}порфиринов пероксидом водорода, в интервале концентраций H₂O₂ 0,017+3,98 моль/л обнаружены переходы: Mn^{III}порфирин → π-катион-радикал; π-катион-радикал → Mn^{IV}порфирин и Mn^{III}порфирин

→ Mn^{IV}порфирин (рис. 6 а–в). Взаимные переходы порфиринов марганца показаны на схеме 9.

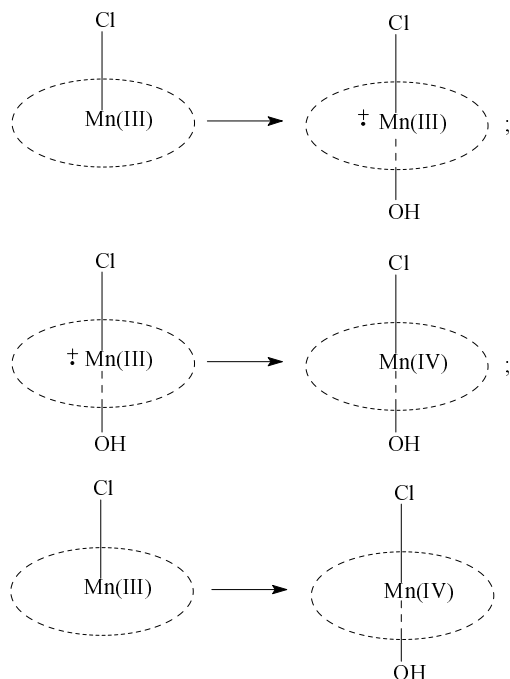


Схема 9

Аналогичный переход между комплексами Mn^{III}–Mn^{IV} описан авторами [3] при исследовании катализа реакции разложения H₂O₂ димерными порфиринами. Результаты исследования реакции H₂O₂ с (Cl)MnTPP в отсутствие щелочи демонстрируют легкость переходов между комплексами Mn(III) и Mn(IV), а также достаточно высокую устойчивость порфиринов марганца в отношении H₂O₂.

С учетом этих данных представлена предполагаемая схема превращений в ходе каталитической реакции разложения H₂O₂ (схема 10, элементарные реакции 43–46). Для реакций 44 и 46 в схеме 10 приведена упрощенная суммарная запись, в которой опущена стадия образования промежуточного π-катион-радикала порфирина марганца(III).

Для лимитирующей стадии (46):

$$-\frac{dC_{\text{HO}_2^-}}{d\tau} = \frac{dC_{\text{O}_2}}{d\tau} = k_3 \cdot C_{(\text{Cl})(\text{OH})\text{Mn}^{\text{IV}}\text{TPP}} \cdot C_{\text{HO}_2^-} \quad (47)$$

После использования выражений для соответствующих концентраций, как и в случае комплексов меди (см. выше), и с учетом равенства концентраций

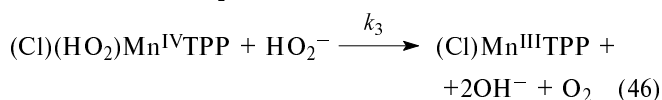
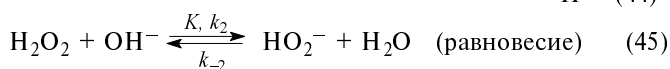
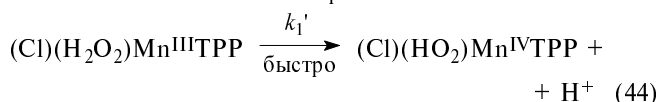
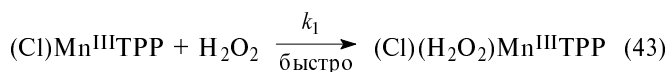


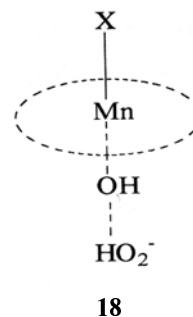
Схема 10

комплексов Mn^{III} и Mn^{IV} в условиях проведения реакции (C_{H₂O₂} > 1,99 моль/л) можно выразить константу скорости *k* (48). Отсюда при условии определения константы равновесия (45) можно определить численные значения константы скорости лимитирующей стадии (46).

$$k = k_3 \cdot K \quad (48)$$

Предложенный ион-молекулярный механизм подтверждается экспериментальными и литературными данными. Во-первых, экспериментально (рис. 6) подтвержден быстрый переход от (Cl)Mn^{III}TPP к (Cl)(OH)Mn^{IV}TPP в условиях проведения реакции разложения H₂O₂ (C_{H₂O₂} составляет 2–5 моль/л). Во-вторых, при использовании в качестве катализаторов тетрафенилметоксипорфирината и гематопорфирината марганца(III) авторы [4] также наблюдали увеличение скорости разложения H₂O₂ с ростом концентрации комплекса и основания (имидазола). Наконец, ЭСП реакционной смеси, зарегистрированный после полного прекращения газовой выделения, представляет собой спектр тетрафенилпорфирината марганца(III) с характерным поглощением в области 470 нм. Одновременно наблюдается некоторое снижение концентрации металлопорфирина и заметный рост ароматического поглощения в УФ области вследствие частичной деструкции макроциклического лиганда.

Предложенный многостадийный механизм согласуется также с соотношением параметров активации каталитического процесса. Резкое понижение энергии активации процесса разложения пероксида водорода в присутствии порфиринов марганца, по-видимому, обусловлено снижением энергетических затрат за счет образования полярного переходного состояния **18** в лимитирующей стадии (46). Содействие сольватации переходного состояния прохождению реакции (46) различно для экстракомплексов тетрафенилпорфина марганца: Δ*S*[‡] равна (–214 ± 6) Дж/(моль · К) для (AcO)MnTPP, (–105 ± 5) Дж/(моль · К) для (Cl)MnTPP. Δ*S*[‡] некаталитической реакции равно (–42 ± 20) Дж/(моль · К). По-видимому, это обусловлено разной полярностью связей Mn–OH в переходном состоянии **18** из-за *транс*-влияния аксиального лиганда X. Сочетание энергетических и сольватационных факторов в процессе активации реагирующей системы (уравнение 46) приводит к сравнительно небольшому повышению скорости каталитического процесса.



18

Из данных табл. 7 следует, что каталитическая активность (Cl)MnMPOMP в 2 раза выше, чем у (Cl)MnTPP, и в 2–3 раза выше, чем у MnCl₂. Высокая каталитическая активность (Cl)MnMPOMP указывает на то, что порфириновый лиганд оказывает

существенное влияние на каталитический процесс. На примере H_2TPP показано (табл. 7), что свободный порфирин не обладает каталитической активностью.

Таким образом, координированный макроциклический лиганд ускоряет разложение пероксида водорода, изменяя электронную плотность на центральном атоме металла, что согласуется с предположением о координации H_2O_2 порфирином марганца(III) в начале процесса. В рассматриваемом случае электронная плотность на атоме марганца увеличивается в комплексе (Cl)MnTPP по сравнению с (Cl)MnTPP благодаря электронодонорному действию восьми метильных групп и отсутствию электроноакцепторного эффекта трех фенильных групп. Вследствие действия эффекта взаимного влияния лигандов Черняева это должно приводить к уменьшению прочности связывания ацидолиганда Cl в пятом координационном положении и, следовательно, облегчать *транс*-координацию H_2O_2 в шестое координационное положение (схема 11).

На другом примере показано [49], что присутствие электронодонорных *para*-метокси-фенильных заместителей в *мезо*-положениях макроцикла повышает каталитическую активность порфиринов марганца в реакции окисления холестерина по сравнению с таковой для соединений с заместителями в пиррольных циклах. Возможно, это связано с изменением геометрии координационного узла в сторону уменьшения расстояния от атома металла до центра плоскости четырех координирующих атомов азота, что также будет способствовать координации молекул в шестое координационное положение.

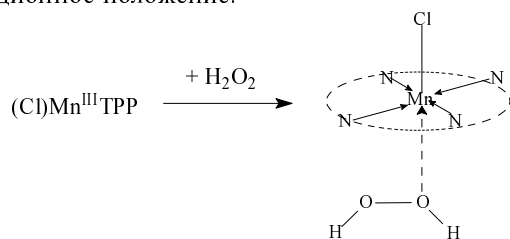


Схема 11

Из экспериментальных данных, приведенных в табл. 7, следует, что каталитическая активность (Cl)MnTPP выше по сравнению с (AcO)MnTPP в 1,5—3 раза. Спектрофотометрическое исследование взаимодействия (AcO)MnTPP с H_2O_2 , аналогичное представленному на рис. 6 для (Cl)MnTPP, показало, что переход от (AcO)MnTPP к его одноэлектронно-окисленным формам осуществляется легче, чем в случае хлоридного экстракомплекса. Таким образом, в лимитирующей стадии (46) процесса разложения H_2O_2 комплекс (AcO)(HO_2)Mn^{IV}TPP труднее восстанавливается, чем (Cl)(HO_2)Mn^{IV}TPP. Однако более прочное связывание AcO^- , а значит, лабильность уходящего при восстановлении лиганда HO_2^- в первом случае приводит к понижению энергии активации процесса более чем в 3 раза ($E = 13 \pm 2$ и 47 ± 1 кДж/моль в присутствии (AcO)MnTPP и (Cl)MnTPP, соответственно; $E = 73 \pm 7$ кДж/моль без катализатора).

Таким образом, каталитическое разложение H_2O_2 в присутствии изученных порфиринов марганца(III) идет по ион-молекулярному механизму, а каталитическую активность комплексов можно регулировать из-

менением электронного строения макроцикла и природы ацидолиганда в пятом координационном положении.

Заключение

Эффективный катализ разложения пероксида водорода порфириновыми комплексами меди и марганца, как показано в данной статье, определяется рядом факторов, влияющих на координационную насыщенность атома металла. Слишком высокая степень связывания макроцикла в металлопорфирине приводит к понижению координирующей способности катализатора по отношению к молекуле пероксида на стадии ее координации (первая стадия суммарного процесса на схеме 2), а слабое связывание макроцикла хотя и облегчает упомянутую реакцию, но вместе с тем приводит к замедлению отщепления лигандов OH^\bullet или OH_2^- в промежуточном комплексе в ходе медленной стадии (схемы 2 и 10). В свою очередь изменение эффективности связывания макроцикла при функциональном замещении зависит от направления дативных π -связей металл—азот, а также наличия или отсутствия ацидолиганда в координационной сфере и его *транс*-влияния на прочность связи с молекулярным лигандом H_2O_2 в шестом координационном положении в комплексах марганца(III).

Таким образом, рациональный подбор заместителей обеспечивает получение порфириновых комплексов — синтетических моделей природных катализаторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Неорганическая биохимия. Под ред. Г. Эйхгорна. М.: Мир, 1978, т. 2.
2. Holm R.H., Kennepohl P., Solomon E.I. Chem. Rev., 1996, v. 96, № 7, p. 2239.
3. Нарута И., Сасаяма М., Ишихара К. Ж. орган. химии, 1996, т. 32, № 2, с. 233.
4. Череменская О.В., Соловьева А.Б., Пономарев Г.В., Тимашев С.Ф. Ж. физ. химии, 2001, т. 75, № 10, с. 1787.
5. Тупугина М.Ю., Ломова Т.Н., Агеева Т.А. Ж. общей химии, 1999, т. 69, № 3, с. 459.
6. Тупугина М.Ю., Ломова Т.Н. Ж. неорган. химии, 2002, т. 47, № 7, с. 1085.
7. Хангулов С.В., Барынин В.В., Мелик-Адомян В.Р. и др. Биоорган. химия, 1986, т. 12, № 6, с. 741.
8. Хангулов С.В., Воеводская М.В., Барынин В.В. и др. Биофизика, 1987, т. 32, № 6, с. 960.
9. Dismukes G.S. Chem. Rev., 1996, v. 96, № 7, p. 2909.
10. Rüttinger W., Dismukes G.S. Ibid., 1997, v. 97, № 1, p. 1.
11. Yachandra V.K., Sauer K., Klein M.P. Ibid., 1996, v. 96, № 7, p. 2927.
12. Батыр Д.Г., Исак В.Г., Кириенко А.А., Харитонов Ю. Я. Коорд. химия, 1986, т. 12, № 4, с. 435.
13. Сычев А.Я., Исак В.Г., Фьюнг Ч.Т.Т. Ж. физ. химии, 1984, т. 58, № 2, с. 332.
14. Сычев А.С., Исак В.Г. Успехи химии, 1993, т. 62, № 3, с. 303.
15. Adler A.D., Longo F.R., Finarelli J.D. J. Org. Chem., 1967, v. 32, p. 476.
16. Дудкина Н.С., Шатунов П.А., Кувшинова Е.М. и др. Ж. общей химии, 1998, т. 68, № 12, с. 2042.
17. Carnieri N., Harriman A. Inorg. Chim. Acta., 1982, v. 62, p. 103.

18. Ломова Т.Н., Волкова Н.И., Березин Б.Д. Ж. неорган. химии, 1987, т. 32, № 4, с. 969.
19. Ломова Т.Н., Березин Б.Д. В кн. Биологически активные вещества в растворах: структура, термодинамика, реакционная способность. М.: Наука, 1999, с. 326—362.
20. Adler A.D., Longo F.R., Kampas F., Kim J. J. inorg. nucl. Chem., 1970, v. 32, p. 2443.
21. Березин Б.Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М.: Наука, 1978, 280 с.
22. Ferguson J.A., Meyer T.J., Whitten D.G. Inorg. Chem., 1972, v. 11, № 11, p. 2767.
23. Молодкина О.В., Ломова Т.Н., Можжухина Е.Г. Изв. АН. Сер. Хим., 1998, № 10, с. 2052.
24. Сулова Е.Е. Дисс. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХР РАН, 2001, 110 с.
25. Ключева М.Е., Сулова Е.Е., Ломова Т.Н. Ж. общей химии, 2003, т. 73, № 8, с. 299.
26. Сулова Е.Е., Ломова Т.Н., Ключева М.Е. Тез. докл. XXI научной сессии Российского семинара по химии порфиринов и их аналогов. Иваново, 2000, с. 30.
27. Ключева М.Е., Ломова Т.Н., Сулова Е.Е., Семейкин А.С. Теорет. и эксперим. химия, 2003, т. 39, № 5, с. 299.
28. Ключева М.Е., Косарева О.В., Сулова Е.Е., Ломова Т.Н. Деп. в ВИНТИ 13.02.04. № 251-B2004.
29. Фиалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. М.: Знание, 1988, 45 с.
30. Sparks L.D., Medforth C.J., Park M.-S. e. a. J. Am. Chem. Soc., 1993, v. 115, p. 581.
31. Renner M.W., Barkigia K.M., Zhong Y. e. a. Ibid., 1994, v. 116, p. 8582.
32. Голубчиков О.А., Березин Б.Д. Успехи химии, 1986, т. 55, № 8, с. 1361.
33. Березин Б.Д., Сенникова Г.В. Кинетика и катализ, 1968, т. 9, № 3, с. 528.
34. Березин Б.Д., Сенникова Г.В. Ж. физ. химии, 1969, т. 43, № 10, с. 2499.
35. Kaustov L., Tal M.E., Shames A.I., Gross Z. Inorg. Chem., 1997, v. 36, № 16, p. 3503.
36. Carnieri N., Harriman A., Porter G., Kal yanasundaram K. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1982, p. 1231.
37. Volz H., Müller W. Chem. Ber. Recueil., 1997, v. 130, p. 1099.
38. Ломова Т.Н., Волкова Н.И., Березин Б.Д. Ж. неорган. химии, 1985, т. 30, № 4, с. 935.
39. The Porphyrin Handbook. Eds by K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard. Academic Press, 2000, v. 1, 299 p.
40. Boucher L.J. Coord. Chem. Rev., 1972, v. 7, № 1, p. 289.
41. Ключева М.Е., Ломова Т.Н., Березин Б.Д. Ж. физ. химии, 2002, т. 76, № 4, с. 692.
42. Киселева Е.Н., Ключева М.Е., Ломова Т.Н. Изв. ВУЗов. Сер. Химия и хим. технология, 2004, т. 47, № 5, с. 76.
43. Березин Б.Д., Ломова Т.Н. Ж. неорган. химии, 1981, т. 26, № 2, с. 379.
44. Klyueva M. E., Lomova T. N., Klyuev M. V. In: Peroxides at the Beginning of the Third Millennium. Synthesis, Properties, and Application. Eds V. L. Antonovsky, O. T. Kasaikina, G. E. Zaikov. New York: Nova Science Publishers Inc., 2004, p. 143.
45. Klyueva M. E., Kosareva O. V., Kiseleva E. N. e.a. J. Porphyrins and Phthalocyanines, 2004, v. 8, № 4—6, p. 744.
46. Ключева М.Е., Киселева Е.Н., Косарева О.В., Ломова Т.Н., Ключев М.В. Тез. докл. XI Междунар. конф. по химии органических и элементарорганических пероксидов (Пероксиды — 2003), Москва, 2003, с. 281.
47. Косарева О.В., Ключева М.Е., Ломова Т.Н., Ключев М.В. Тез. докл. Межд. научной конф. "Кинетика и механизм кристаллизации", 2004, Иваново, с. 143.
48. Ключев М.В., Ключева М.Е., Киселева Е.Н. и др. Тез. докл. VI Российской конф. «Механизмы каталитических реакций», Москва, 2002. Новосибирск, 2002, т. 2, с. 180.
49. Чугреев В.Л., Соловьева А.Б., Мисуркин И.А., Самохвалова А.И. Теорет. и эксперим. химия, 1987, № 4, с. 428.