

**ОСОБЕННОСТИ ИММОБИЛИЗАЦИИ ГЕМАТОПОРФИРИНАТА
МАРГАНЦА АЦЕТАТА НА ПЛЕНКЕ ПЕРФТОРИРОВАННОГО
СОПОЛИМЕРА И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПОЛИМЕРНОГО КАТАЛИЗАТОРА
В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ХОЛЕСТЕРИНА**

Воробьев А. В., Лукашова Е. А., Соловьева А. Б.,
Шифрина Р. Р., Филатова Н. В., Попков Ю. М.,
Тимашев С. Ф.

Реакция окисления холестерина молекулярным кислородом в присутствии порфиринатов Mn, Fe и боргидрида натрия достаточно подробно исследована как в системе с растворенными мономерными порфиринатами [1], так и при использовании порфиринатов, иммобилизованных на растворимые полимерные носители [2]. В последнем случае удельная катализическая активность иммобилизованных порфиринатов существенно больше по сравнению с соответствующей величиной для мономерных катализаторов.

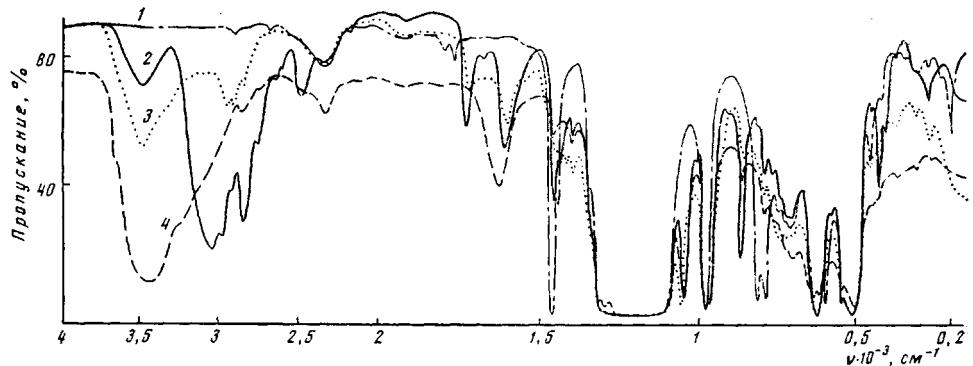
Фиксация порфиринатов может происходить и на нерастворимых полимерах, в частности при иммобилизации их на полимеры, проявляющие ионообменные свойства. Молекулы металлопорфиринов (МП), фиксируемые около функциональных ионогенных групп полимера, могут образовывать с последними связи, достаточно лабильную для обеспечения высокой катализической активности. Вследствие пространственной стабилизации молекул МП в полимерной матрице и при наличии гидрофобного окружения вокруг этих молекул снижается возможность образования оксидимеров молекул МП в присутствии кислорода, а также вероятность их необратимого окисления [3], что в конечном счете замедляет процесс инактивации полученного полимерного катализатора. Кинетика катализического превращения в значительной мере зависит от определяемой структурой полимера диффузионной подвижности молекул исходных веществ и продуктов реакции в полимере, а также от доступности катализических центров для реагентов.

В данной работе в качестве полимерной матрицы использовали сополимер тетрафторэтилена с перфтор-3,6-диокса-5-метил-8-сульфонилфторид-октеном-1 ($\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CFSO}_2\text{F}$) (ФС-141) в виде пленки (исходя из удобства введения и удаления полимерного катализатора из реакционной смеси), модифицированной тетрагидро-1,4-оксазином (морфолином). Взаимодействие морфолина с указанным сополимером было изучено ранее [4]. Особенности иммобилизации гематопорфирината марганца ацетата (ГПМА) на выбранном перфторированном сополимере изучали методом ИК-спектроскопии.

ИК-спектры образцов пленок с толщиной 25–40 мкм измеряли на спектрофотометре «Перкин – Эльмер» (модель 580). Для введения МП в пленку сополимера готовили раствор ГПМА в диоксане с содержанием порфирината 1,5–3,0%. В полученный раствор добавляли 5 об.% морфолина. Для вымывания из пленки деградированного катализатора, продуктов, остатков исходных веществ использовали 5%-ный раствор 35%-ного HCl в морфолине. Введение МП и вымывание веществ из пленок осуществляли выдерживанием их в указанных растворах при 423 К в течение 0,5 ч в стеклянных ампулах. После введения МП в пленку образцы отмывали в дистиллированной воде при 293 К.

Дополнительно были получены ИК-спектры фторированного мономера ФС-141 (с сульфонилфторидными группами) в растворах морфолина в диоксане (5% морфолина), ГПМА в диоксане (1,5% ГПМА) с 5%-ным содержанием морфолина при 295 К.

Количество вводимого в пленку ГПМА рассчитывали, анализируя УФ-спектры пленок и отмывочных растворов после проведения вымывания в соответствии с изложенной выше методикой.



ИК-спектры пленок перфторированного сополимера толщиной 25 мкм до (1) и после обработки раствором ГПМА (1,5%) и морфолина (5%) в диоксане (423 К в течение 0,5 ч) (2), после проведения реакции окисления холестерина молекулярным кислородом (3), а также после обработки 5%-ным раствором $MnCl_2$ в морфолине (4)

В ИК-спектре полимерной пленки, обработанной раствором морфолина и ГПМА в диоксане, наблюдаются все полосы поглощения, которые были обнаружены ранее [4] при обработке пленки одним морфолином. В частности, полоса $\nu(NH)=3060\text{ cm}^{-1}$ (рисунок) характерна для ионов $H_2N^+ \text{---} \text{O}$, находящихся в качестве противоионов ионогенных групп $R-SO_3^-$ ($\nu(S=O)=1055\text{ cm}^{-1}$), где R – перфторированная матрица. Кроме того, в спектре обнаружена полоса 1740 cm^{-1} , которая относится к валентным колебаниям $\nu(C=O)$ в карбонильной группе порфиринового лиганда ГПМА. Таким образом, при обработке в растворе происходит гидролиз исходного полимера и внедрение МП.

Для выявления особенностей фиксации МП в полимерной матрице был проведен сравнительный анализ ИК-спектров ГПМА, растворенного в диоксане и в диоксане с морфолином, а также введенного в мономер ФС-141 и в полимерную пленку из раствора в диоксане с морфолином (таблица).

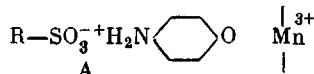
Было установлено, что ГПМА из его раствора в диоксане без морфолина в негидролизованную пленку не вводится. В ИК-спектре ГПМА в диоксане в области $\nu(C=O)$ наблюдается дублет $1750, 1740\text{ cm}^{-1}$, тогда как в спектре раствора ГПМА в смеси морфолина и диоксана появляется еще одна интенсивная полоса 1680 cm^{-1} (таблица). Наличие в спектре дублета, возможно, связано с проявлением изомерии положения карбонильной группы относительно плоскости порфиринового лиганда. Причина появления более низкочастотной полосы 1680 cm^{-1} не совсем ясна. Не исключено, что она может быть связана с процессом димеризации молекул

Характерные полосы поглощения ИК-спектров рассматриваемых систем

Образец	Полосы валентных колебаний, cm^{-1}		
	$\nu(NH)$	$\nu(C=O)$	$\nu(S=O)$
Морфолин	3340, 3300	–	–
Раствор морфолина (5%) в диоксане	3340	–	–
Раствор ГПМА (2,3%) в диоксане	–	1740, 1750	–
Раствор ГПМА (1,5%) в диоксане с морфолином (5%)	3340	1740, 1750, 1680	–
Мономер ФС-141 в растворе морфолина (5%) в диоксане	3060	–	1055
Мономер ФС-141 в растворе ГПМА (2,1%) в диоксане с морфолином (5%)	3060	1740	1055
Пленка полимера, обработанная в растворе ГПМА (1,5%) в диоксане с морфолином (5%)	3060	1740	1055

ГПМА в результате взаимодействия донорно-акцепторного типа между атомом кислорода карбонильной группы одной молекулы МП и ионом металла второй молекулы. Заметим, что в ИК-спектре раствора гематопорфирина, не содержащего металла, в смеси диоксана и морфолина полоса 1680 cm^{-1} отсутствует. Без морфолина подобное взаимодействие между молекулами МП не происходит. Вероятно, при введении морфолина в раствор ГПМА в диоксане происходит отрыв экстрагиганда — ацетатиона от молекулы МП с образованием катиона $[\text{ГПМ}]^+$ и морфолиновой соли. Из-за малой концентрации этой соли в растворе в ИК-спектре не обнаружено изменения полосы поглощения $\nu(\text{NH})=3340 \text{ cm}^{-1}$, характерной для морфолина в мономерной форме (таблица). При иммобилизации на полимер порфиринат из его раствора в смеси диоксана и морфолина поступает уже в виде катионов $[\text{ГПМ}]^+$.

Можно предположить, что процессы гидролиза сульфонилфторидных групп и образования ионов $\text{H}_2^+\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}^-$ предшествуют введению и фиксации порфирина. На основании данных таблицы следует отметить, что при иммобилизации МП карбонильная группа порфиринового лиганда в образовании связей с мономером и полимером в присутствии морфолина не участвует. Связь с матрицей, а точнее с фиксированной ионогенной группой, осуществляется ион морфолина, выполняющий функцию «мостика» между ионогенной группой сopolимера и центральным ионом МП (вертикальной прямой обозначена плоскость порфиринового лиганда)



В гидролизованной пленке возможны и другие способы фиксации порфирина. Установлено, что при обработке гидролизованной пленки в H^+ -форме раствором ГПМА в диоксане осуществляется введение катионов $[\text{ГПМ}]^+$, и ИК-спектр полученного образца близок к спектру гидролизованной пленки в Mn^{2+} -форме (рисунок). Однако такая система каталитической активности не проявляла.

Была изучена каталитическая активность иммобилизованного в присутствии морфолина ГПМА в реакции окисления холестерина молекулярным кислородом с использованием NaBH_4 (в качестве восстановителя). Сопоставим полученные значения эффективных констант скорости и обрачиваемости катализатора (среднее число молекул субстрата, окисляющихся на одном катализическом центре до его «гибели» — инактивации молекулы МП) с соответствующими данными, полученными в условиях гомогенного катализа [5]. Для введения МП в приповерхностные слои пленки для уменьшения диффузионных ограничений, связанных с транспортом реагентов к активным центрам и выходом продуктов реакции из пленки, время обработки исходной пленки в растворе ГПМА в смеси диоксана и морфолина было выбрано равным 0,5 ч. Полученный таким образом полимерный катализатор использовали в реакции окисления холестерина и по методике [5] определили брутто-количество окисленного субстрата (до полного прекращения реакции вследствие падения активности катализатора). Затем с целью вымывания из пленки продуктов реакции и оставшихся реагентов пленку обработали 5%-ным раствором концентрированной HCl (35%) в морфолине при 423 К в течение 0,5 ч. Анализ УФ-спектров отмычного раствора и пленки после отмычки показал, что порфиринат полностью деструктировал в процессе реакции.

Для определения количества введенного в перфторированный сополимер порфирина приготовленную указанным образом пленку полимерного катализатора обработали в фиксированном количестве отмычного раствора и проанализировали соответствующие УФ-спектры.

Было установлено, что $6,3 \cdot 10^{-8}$ моля МП, введенного в пленку, обеспечивает превращение $2,5 \cdot 10^{-4}$ моля холестерина в 5 мл реакционной смеси.

Это означает, что одна молекула иммобилизованного МП до ее инактивации участвует в среднем в превращении 4000 молекул холестерина. В условиях гомогенного катализа одна молекула МП участвует в превращении 100—200 молекул холестерина [5].

Отметим, что скорость реакции окисления при использовании полимерного катализатора изменяется со временем, что может быть обусловлено диффузионными ограничениями для исходных реагентов и продуктов реакции. Поэтому при оценке удельной эффективной константы скорости реакции окисления использовали значения скорости процесса в начальный период (2 мин) и приняли, что в катализитических превращениях, происходящих в указанное время, участвуют все введенные в полимерный катализатор молекулы порфирина (последнее предположение означает, что приведенная ниже оценка отвечает минимально возможной скорости процесса).

Оказалось, что при проведении реакции окисления в этаноле с полимерным катализатором, содержащим $6,3 \cdot 10^{-8}$ моля МП, в 5 мл реакционной смеси с концентрацией холестерина $2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л за 2 мин подвергается превращению 70% холестерина. Отсюда среднее значение удельной (на один активный центр) эффективной константы скорости $k_{1,m} = 11,6$ молекула холестерина/молекула МП·с.

При проведении реакции окисления в смеси этанол — хлороформ (в соотношении 1 : 1) с полимерным катализатором, содержащим $1,6 \cdot 10^{-8}$ моля МП, в 5 мл реакционной смеси с концентрацией холестерина $1,25 \cdot 10^{-2}$ моль/л за 3,5 мин подвергается превращению 65% холестерина. Следовательно, среднее значение удельной эффективной константы скорости $k_{2,m} = 12,3$ молекула холестерина/молекула МП·с.

При проведении гомогенной катализитической реакции в этаноле в 5 мл реакционной смеси с концентрацией холестерина $2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л и МП — $1,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л за 15 мин превращению подвергается 90% холестерина. В этом случае среднее значение эффективной константы скорости $k_{1,p} = 2,1 \cdot 10^{-2}$ молекула холестерина/молекула МП·с.

При проведении гомогенной катализитической реакции в смеси этанол — хлороформ (в соотношении 1 : 1) в 5 мл реакционной смеси с концентрацией холестерина $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л и МП $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л за 2 мин превращению подвергается 60% холестерина. В этом случае среднее значение эффективной константы скорости $k_{2,p} = 0,5$ молекула холестерина/молекула МП·с.

Таким образом, при использовании полимерного катализатора с иммобилизованным ГПМА удельная эффективная константа скорости реакции окисления превосходит на 1—3 порядка соответствующую величину для гомогенной катализитической реакции с растворенным ГПМА.

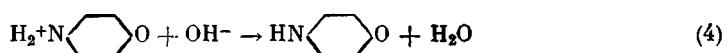
Остановимся теперь на возможных причинах инактивации полимерного катализатора. ИК-спектр деградированного полимерного катализатора после проведения реакции окисления холестерина в смеси этанол — хлороформ (1 : 1) молекулярным кислородом в присутствии NaBH_4 (рисунок) соответствует спектру пленки гидролизованного полимера в Na^+ -форме, в спектре проявляется интенсивная и широкая полоса около 3520 cm^{-1} , обусловленная валентными колебаниями OH в молекулах воды, входящих в гидратную оболочку иона Na^+ . При этом морфолин вымывается из полимерного катализатора. В присутствии этанола введение ионов Na^+ , вероятно, происходит в виде алкоголятов Na , образующихся при взаимодействии NaBH_4 с этанолом. При этом также образуются водородные радикалы H^\cdot [6], которые в присутствии кислорода (условие протекания реакции) участвуют в реакциях [7]



Именно вследствие этих процессов в полимерном катализаторе могут образовываться молекулы воды и обуславливаться процесс гидролиза алкоголятов с образованием в полимерном катализаторе ионов Na^+ и OH^- [7]



В присутствии ионов OH^- ион морфолина может легко терять протон и переходить в нейтральное состояние (константа основности морфолина K_b мала и составляет $2,5 \cdot 10^{-6}$ [8])



При этом связь морфолина с группой $-\text{SO}_3^-$ полимера разрывается и ион Na^+ легко замещает и вытесняет морфолин. Образуется Na^+ -форма гидролизованной пленки. Катион $[\text{ГПМ}]^+$ становится относительно свободным и в случае образования перекисного соединения $\text{Mn}-\text{O}-\text{O}$ (характерно для восстановленной формы МП; восстановление центрального иона обуславливается H [5]) в отсутствие холестерина может деструктировать. Причем разрушаться $[\text{ГПМ}]^+$ могут и под действием $\text{O}^{\cdot\cdot}$, образующихся в соответствии с реакцией (1) не только в полимерном катализаторе, но и в растворе (в большом количестве), и поступающих в полимерный катализатор. Действительно, деструкцию МП наблюдали при обработке полимерного катализатора в смеси этанол : хлороформ = 1 : 1 в присутствии NaBH_4 (без холестерина) на воздухе. Поэтому один из возможных путей повышения устойчивости полимерного катализатора к инактивации может состоять в ограничении поступления кислорода в реакционную смесь (его количество на активных центрах должно быть минимально необходимым для проведения реакции окисления) и в увеличении активности субстрата вблизи каталитических центров. Последнее может достигаться путем создания микропористой структуры полимера, обеспечивающей уменьшение транспортных ограничений для подвода субстрата к реакционным центрам и отвода реагентов.

Для образования «мостика» между молекулами МП и матрицей полимера (как в структуре (A)) кроме морфолина были «использованы» имидазол, пиперазин, этилендиамин. Оказалось, что каталитически активная система может быть получена только при введении в полимер ГПМА (2,5%-ный раствор) в смеси имидазола (3,0%) и диоксана. При этом имидазол в негидролизованную пленку полимера без МП не вводится.

ЛИТЕРАТУРА

- Лукашова Е. А., Соловьев А. Б., Малиновский Г. Я., Кармилова Л. В., Ениколопян Н. С. // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. № 1. С. 56.
- Соловьев А. Б., Самохвалова А. И., Лебедева Т. С., Пшежецкий В. С., Кармилова Л. В., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. № 6. С. 1383.
- Tsuchida E. // J. Macromolec. Sci. Chem. 1979. V. 13. P. 545.
- Воробьев А. В., Шифрина Р. Р., Попков Ю. М., Тимашев С. Ф. // Тез. докл. I Респ. конф. «Мембранные и мембранистическая технология». Т. 3. Киев, 1987. С. 13.
- Соловьев А. Б., Мельникова В. Н., Пивницкий К. К., Каракозова Е. И., Богданова К. А., Кармилова Л. В., Никифоров Г. А., Ениколопян Н. С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 10. С. 2327.
- Бесчастнов А. Г. Общая химия. Минск, 1977. 464 с.
- Хайош А. Комплексные гидриды в органической химии. Л., 1971. 624 с.
- Общая органическая химия/Под ред. Сазерленда И. О. М., 1972. 736 с.

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

Поступила в редакцию
3.II.1988