**Череменская, Ольга Викторовна.**

## Каталитическая активность димерных металлопорфиринов в реакциях гидроксилирования холестерина и разложения перекиси водорода : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.10. - Москва, 2000. - 111 с. : ил.

## Оглавление диссертациикандидат химических наук Череменская, Ольга Викторовна

Список сокращений

Введение

Литературный обзор

Глава 1. Структура и свойства металлопорфиринов.

Глава 2. Металлопорфирины - катализаторы нецепного окисления 12 олефинов. Моделирование отдельных стадий оксигеназного цикла цитохрома р-450.

2.1 Особенности активации металлопорфйринами молекулы кислорода.

2.2 Металлопорфирины - катализаторы нерадикального нецепного 13 окисления олефинов.

2.3. Единый механизм нерадикального нецепного окисления 15 углеводородов различных классов в присутствии системы МП -восстановитель.

2.4. Влияние природы центрального иона, заместителей порфиринового 18 цикла и природы субстрата на каталитическую активность МП.

2.5. Кинетическая схема процесса нецепного окисления олефинов.

2.6. Концентрационные эффекты при катализе, ассоциаты МП.

2.7 Цитохром Р-450. Использование МП для моделирования оксигеназной 21 активности цитохрома Р-450.

Глава 3. Димерные порфирины и их металлокомплексы.

3.1. Димерные порфирины. Варианты связывания порфириновых циклов в 23 молекулах димеров

3.2. Примеры синтеза димерных порфиринов.

3.3. Пространственное расположение порфириновых субъединиц в 36 молекулах бис-порфиринов , цис-, транс-изомерия , конформационный состав. Ассоциирование бис-металлопорфиринов в неводных растворах.

Глава 4. Димеры порфиринов как модели Мп-содержащих каталаз.

4.1. Типы каталаз. Строение и механизм действия Т-каталазы.

4.2. Димерные порфирины как модели Мп-каталаз.

Результаты и их обсуждение

Глава 1. Кинетические закономерности каталитического 49 гидроксилирования холестерина в присутствии мономерных и димерных металлопорфиринов.

1.1. Зависимость скорости каталитического гидроксилирования 49 холестерина от концентрации МП. Кинетические особенности процесса в присутствии димерных металлопорфиринов.

1.2. Кинетические особенности процесса гидроксилирования холестерина 60 в присутствии разнометальных димерных металлопорфиринов.

1.3. Зависимость скорости гидроксилирования холестерина, 62 катализируемого порфиринатами Мп и Ре, от присутствия в системе свободных аминокислот. Зависимость эффективной константы скорости гидроксилирования холестерина, катализируемого димерными ПМп, от полярности растворителя.

Глава 2. Кинетические закономерности разложения перекиси 70 водорода катализируемого мономерными и димерными порфиринатами марганца.

2.1. Зависимость наблюдаемой константы скорости реакции разложения 70 перекиси водорода от концентрации азотистого основания (имидазола) в системе.

2.2. Сравнение каталитической активности в реакции разложения 73 перекиси водорода различных мономерных и димерных металлопорфиринов.

2.3. Зависимость наблюдаемой константы скорости реакции разложения 78 перекиси водорода от концентрации порфириновых катализаторов и от температуры.

Экспериментальная часть

Глава 1. Кинетические закономерности каталитического 81 гидроксшшрования холестерина в присутствии мономерных и димерных металлопорфиринов.

1.1. Зависимость скорости каталитического гидроксшшрования 83 холестерина от концентрации МП. Кинетические особенности процесса в присутствии димерных металлопорфиринов.

1.2. Кинетические особенности процесса гидроксшшрования холестерина 87 в присутствии разнометальных димерных металлопорфиринов.

1.3. Зависимость скорости гидроксшшрования холестерина, 87 катализируемого порфиринатами Мп и Бе, от присутствия в системе свободных аминокислот. Зависимость эффективной константы скорости гидроксшшрования холестерина, катализируемого димерными ПМп, от полярности растворителя.

Глава 2. Кинетические закономерности разложения перекиси 91 водорода катализируемого мономерными и димерными порфиринатами марганца.

2.1. Зависимость наблюдаемой константы скорости реакции разложения перекиси водорода от концентрации азотистого основания (имидазола) в системе.

2.2. Сравнение каталитической активности в реакции разложения 94 перекиси водорода различных мономерных и димерных металлопорфиринов.

2.3. Зависимость наблюдаемой константы скорости реакции разложения 95 перекиси водорода от концентрации порфириновых катализаторов и от температуры.