

**Шершнев Илья Валерьевич**

**ФТОРИРОВАННЫЕ ПОРФИРИНЫ, ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ НА  
ПЕРФТОРИРОВАННОМ СОПОЛИМЕРЕ МФ-4СК В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО  
ДИОКСИДА УГЛЕРОДА, КАК ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРЫ ГЕНЕРАЦИИ  
СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА В ПРОЦЕССАХ ОКИСЛЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ  
АКТИВНЫХ СУБСТРАТОВ**

**02.00.06 – высокомолекулярные соединения**

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

**Научный руководитель:**

доктор химических наук, профессор  
**Соловьева Анна Борисовна**

**Официальные оппоненты:**

**Мелик-Нубаров Николай Сергеевич**  
доктор химических наук,

Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова,  
ведущий научный сотрудник

**Паренаго Олег Павлович**

доктор химических наук, профессор,  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт нефтехимического синтеза им А.В. Топчиева Российской академии наук,  
главный научный сотрудник

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова  
Российской академии наук

Защита состоится «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2019 года в \_\_\_\_\_ на заседании диссертационного совета Д 002.012.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук по адресу: 119991 Москва, ул. Ленинский проспект, д. 38, корпус 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН) и на сайте <http://www.chph.ras.ru>.

Отзывы на автореферат направлять по адресу: 119991 Москва, ул. Косыгина д. 4, ФИЦ ХФ РАН.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2019 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 002.012.01,  
кандидат химических наук

Ладыгина Татьяна Александровна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

Порфирины и их металлокомплексы, связанные с биополимерами, входят в состав некоторых ферментов (оксидаз, монооксигеназ, цитохромов) в качестве простетических групп, отвечающих за функциональную активность энзимов. Это стало основанием для использования синтетических безметалльных порфириновых оснований и металлопорфиринов в качестве катализаторов и фотокатализаторов разнообразных химических процессов. Наибольшее распространение получили порфиринсодержащие полимерные катализаторы, формируемые при разных способах импрегнирования полимерных матриц, обычно содержащих определенные функциональные группы, с которыми порфириновые основания формируют координационные, ковалентные или ионные связи. Иммобилизация порфиринов предотвращает нежелательную ассоциацию макроциклов, реализующуюся в растворах, что обуславливает возрастание удельной (приходящейся на один моль) активности порфиринов. Полимерное окружение также предохраняет порфирины от воздействия агрессивных факторов внешней среды, обеспечивая повышенную химическую устойчивость и фотостабильность. При выборе полимерных матриц необходимо учитывать и определенный уровень набухания полимера в реакционной среде, обеспечивающий необходимый уровень массообмена с внешним раствором - для подвода реагентов в приповерхностные области и (или) объем полимерной матрицы и отвода продуктов катализа в раствор. Порфиринсодержащие полимерные катализаторы используются, в частности, при электровосстановлении кислорода в ряде электрохимических устройств, перспективными представляются результаты использования полимерных порфиринсодержащих систем при получении лекарственных препаратов, в процессах переработки углеводородного сырья. По-видимому, наиболее известно использование порфиринсодержащих полимерных фотосенсибилизирующих систем в фотодинамической терапии (ФДТ), когда за счет передачи энергии фотовозбуждения молекулярному кислороду с активацией его до первого синглетного  $^1\text{O}_2$  состояния реализуются процессы "мягкого" окисления пораженных (патологических) тканей.

Высокая эффективность разрабатываемых полимерных систем для ФДТ дает основания полагать, что такого типа фотосенсибилизирующие системы могут быть востребованы как фотокатализаторы процессов "мягкого" окисления и в органическом синтезе. Именно с целью такого поиска и было проведено данное исследование. В качестве субстратов для "мягкого" окисления естественно было выбрать биологически активные соединения, а в качестве порфириновых фотосенсибилизаторов (ФС) были использованы фторированные тетрафенилпорфирины, несущие в *para*-положениях фенильного цикла углеводородные заместители. Такой выбор был обусловлен тем, что введение атомов фтора в макроцикл увеличивает квантовый выход генерации кислорода, а дополнительное введение заместителей в *para*-положения фенильных циклов стабилизирует возбужденные состояния порфиринов (синглетное  $S_1^*$  и триплетное  $T_1^*$ ), отвечающих за фотосенсибилизированное возбуждение кислорода до синглетного  $^1\text{O}_2$  состояния. Но такой выбор определил и среду, в которой следовало вести процессы иммобилизации порфиринов в полимерных матрицах - сверхкритический диоксид углерода (ск- $\text{CO}_2$ ), поскольку введение фтора в макроцикл является известным способом повышения растворимости порфиринов в среде ск- $\text{CO}_2$ . При этом полимерные носители для удержания порфиринов в матрице должны содержать полярные или ионные фрагменты в макромолекулярной цепи.

В этом случае возможна координация молекул порфиринов вблизи функциональных групп полимера с образованием координационных или ион-дипольных связей порфиринов с фрагментами полимерных матриц. Важным фактором формирования функционально активных катализаторов при таком способе иммобилизации в реакторах высокого ( $> 7,3$  МПа) давления, когда растворитель - диоксид углерода, практически полностью выходит из полимерной матрицы после снижения давления, является отсутствие сольватации молекулами  $\text{CO}_2$

вводимых порфириновых соединений. Тем самым в получаемых полимерных катализаторах отсутствуют неконтролируемые остатки органических растворителей, которые неизбежно остаются в полимерных катализаторах при иммобилизации каталитически активных соединений из органических растворителей и приводят к некоторой невоспроизводимости показателей каталитической активности. Последнее обстоятельство особенно важно при получении каталитических систем для медицинских и фармацевтических производств. Отсутствие следов органического растворителя и высокая набухаемость фторсодержащих полимерных матриц в среде ск-СО<sub>2</sub> (связанная с низкой вязкостью и хорошим сродством СО<sub>2</sub> к полимерам, а также низким поверхностным натяжением ск-СО<sub>2</sub> на границе раздела с полимерами) обуславливают эффективное проникновение вводимых фторсодержащих порфириновых соединений в объем матрицы. Помимо этого, достаточно длительное время жизни синглетного <sup>1</sup>O<sub>2</sub> кислорода (> 5 мс), по сравнению с этим показателем для водных и органических сред, позволяет рассматривать ск-СО<sub>2</sub> как перспективную среду для проведения в ней реакций фотосенсибилизированного окисления в присутствии порфиринсодержащих каталитических систем.

С учетом указанных обстоятельств была определена основная цель данной работы - реализовать в условиях среды ск-СО<sub>2</sub> "мягкое" фотосенсибилизированное окисление биологически активных Δ<sup>5</sup>-стероидных олефинов в перфторированной матрице МФ-4СК, представляющей собой сополимер тетрафторэтилена и перфтор-3,6-диокса-5-метил-8-сульфонилфторидоктена-1 с концевыми сульфокатионитными группами, при иммобилизации в матрице фторированных тетрафенилпорфиринов (ФТФП).

Интерес к процессам окисления Δ<sup>5</sup>-стероидных олефинов, в том числе холестерина, ситостерина и соласодина, прежде всего связан с поиском новых возможностей получения стероидных гормональных препаратов (андрогенов) из дешевого животного (холестерин) и растительного (ситостерин, соласодин) сырья. Кроме того, ранее было показано, что фотоокисление холестерина в присутствии безметалльных тетрафенилпорфиринов, иммобилизованных на сульфосодержащих перфторированных сополимерах, приводит к получению производных норхолестана, обладающих высокой противоопухолевой активностью.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие основные задачи:

- синтезировать ФТФП с разным содержанием атомов фтора содержащие в *мезо*-положениях порфиринового цикла углеводородные заместители;
- провести сравнительный анализ фотосенсибилизирующей активности синтезированных ФТФП с разной длиной цепи углеводородных заместителей по величине константы скорости модельного процесса - гомогенного фотоокисления антрацена в среде ск-СО<sub>2</sub>;
- осуществить иммобилизацию синтезированных фторированных тетрафенилпорфиринов в матрице сополимера МФ-4СК (пленка и порошок) в среде ск-СО<sub>2</sub> и установить факторы (в том числе роль химической структуры ФТФП, давления и температуры ск-СО<sub>2</sub>, времени реакции, степени набухания полимера, присутствия соразтворителей), влияющие на концентрацию фторированных порфиринов в получаемых каталитических системах;
- установить факторы, в том числе влияние природы растворителя, концентрации порфирина, состояние матрицы МФ-4СК - пленка, порошок, определяющие активность полученных порфиринсодержащих полимерных катализаторов в реакциях окисления антрацена и холестерина;
- рассмотреть возможные механизмы фотосенсибилизированного окисления холестерина в присутствии ФТФП, иммобилизованных в сополимере МФ-4СК, при осуществлении процесса в среде ск-СО<sub>2</sub>.

#### **Научная новизна работы:**

Впервые в среде ск-СО<sub>2</sub> при иммобилизации фторированных порфиринов в матрице МФ-4СК получены полимерные катализаторы, обладающие высокой фотосенсибилизирующей

активностью в реакциях селективного окисления ароматических (антрацен) и стероидных (холестерин) олефинов в ск-СО<sub>2</sub>.

Впервые показано, что при фотоокислении в ск-СО<sub>2</sub> в присутствии фторированных тетрафенилпорфиринов, иммобилизованных в матрице сульфосодержащего сополимера МФ-4СК (экструзионные пленки и порошок), холестерин превращается в производное норхолестана (6-формил-В-норхолестан-3β,5β-диол), обладающее выраженной противоопухолевой активностью.

#### **Практическая значимость:**

Полученные данные могут быть использованы при создании полимерных фотокаталитических систем на основе фторированных порфиринов, иммобилизованных в среде ск-СО<sub>2</sub> в матрице МФ-4СК, для процессов окисления биологически активных молекул в органической фазе и в среде ск-СО<sub>2</sub>, в том числе для синтеза норхолестанов как соединений, обладающих противоопухолевой активностью.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Синтез ФТФП, содержащих в *мезо*-положениях порфиринового цикла углеводородные заместители с различным числом звеньев.

2. Установленные зависимости кинетических параметров гомогенного окисления органических субстратов (на примере антрацена) в хлороформе и среде ск-СО<sub>2</sub> от длины цепи углеводородных заместителей в синтезированных ФТФП.

3. Метод получения порфиринсодержащих фотокаталитических систем при иммобилизации фторированных порфиринов в матрице сополимера МФ-4СК в среде ск-СО<sub>2</sub>.

4. Установленные кинетические параметры фотосенсибилизированного окисления антрацена в присутствии ФТФП, иммобилизованных в матрице сополимера МФ-4СК в среде ск-СО<sub>2</sub>.

5. Оценка кинетических параметров фотосенсибилизированного окисления холестерина в присутствии ФТФП, иммобилизованных в матрице МФ-4СК в среде ск-СО<sub>2</sub>.

6. Механизм фотосенсибилизированного окисления холестерина в присутствии ФТФП, иммобилизованных в матрице сополимера МФ-4СК, при осуществлении процесса в среде ск-СО<sub>2</sub>.

**Публикации.** По теме диссертации опубликованы 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, и 8 тезисов докладов в материалах Международных и Российских симпозиумов и конференций. В совместных работах автор принимал участие в подготовке и проведении экспериментальных исследований, в обсуждении и компьютерной обработке полученных результатов, написании и подготовке работ к печати.

**Апробация работы.** Основные результаты работы были представлены на XV-XIX ежегодных научных конференциях отдела полимеров и композиционных материалов ИХФ РАН (Москва 2014-2018); VII-IX научно-практических конференциях с международным участием «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации» (г. Зеленоградск 2013, 2015, г. Сочи 2017); V и VII всероссийских школах-конференциях молодых ученых «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем» (Соловки 2014, г. Архангельск 2016); VI международной конференции по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов (г. Туапсе, 2016); International summer school «Polyelectrolyte systems» в рамках VII Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры - 2017» (Москва, 2017).

**Структура работы.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы, методической части, описания результатов и их обсуждения, заключения, списка цитируемой литературы. Работа изложена на 132 страницах, содержит 19 рисунков, 15 таблиц и 173 библиографических ссылки.

# ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

## Глава 1. Литературный обзор

В литературном обзоре рассмотрены:

- современные представления о химической структуре, фотофизических свойствах порфиринов и методах получения фторированных тетрафенилпорфиринов;
- методы получения порфиринсодержащих полимерных катализаторов;
- физические и химические особенности синглетного кислорода, методы его получения и использование в реакциях тонкого органического синтеза;
- особенности физико-химических свойств сверхкритического диоксида углерода как среды для иммобилизации порфиринов и проведения реакций фотосенсибилизированного окисления.

## Глава 2. Методическая часть

### 2.1. Объекты исследования

#### 2.1.1. Фторированные тетрафенилпорфирины

Был синтезирован ряд фторированных тетрафенилпорфиринов (рис. 1), содержащих различное число атомов фтора - порфирин **1** (8 атомов фтора) и **2** (20 атомов фтора) и несущих в *пара*-положениях фенильных циклов углеводородные заместители с числом звеньев от 2 до 16 (порфирины **3-7**). Синтезированные порфирины использовались в качестве гомогенных фотосенсибилизаторов (ФС) в хлороформе и среде  $\text{sc-CO}_2$ .

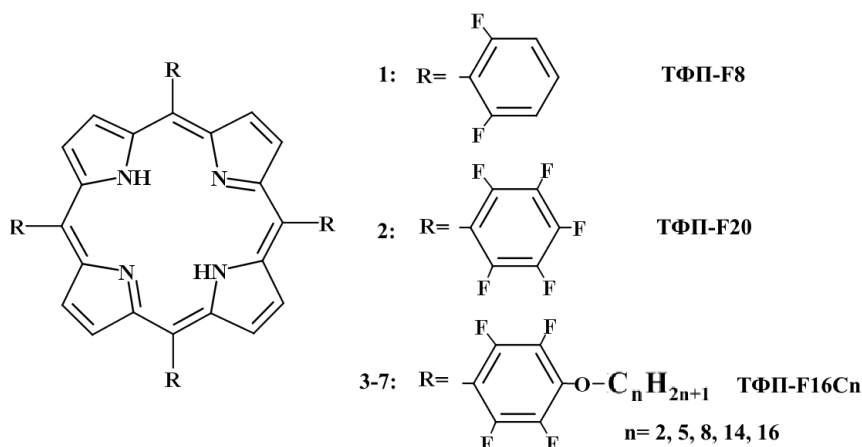


Рис. 1. Структурные формулы синтезированных ФТП.

Порфирины **1** и **2** получали методом монопиррольной конденсации, ФТП **3-7** синтезировали региоселективным замещением атома фтора в *пара*-положении фенильных циклов ТФП-F20 соответствующими спиртами. Индивидуальность и химическая структура полученных соединений были подтверждены данными ТСХ, УФ-,  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии. Электронные спектры поглощения (ЭСП) регистрировали на спектрофотометре Varian Cary-50 (США) в  $\text{CHCl}_3$ . Спектры ЯМР получали на импульсном фурье-спектрометре Bruker MSL-300 (Германия) с рабочей частотой 300 МГц, растворитель  $\text{CDCl}_3$ . Масс-спектры были получены на приборе Bruker MALDI TOF Ultraflex (Германия), в качестве матрицы использовали DHB (2,5 – дигидроксibenзойная кислота).

#### 2.1.2. Полимерные матрицы

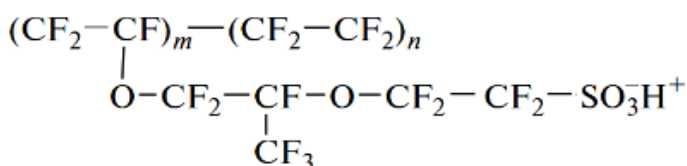


Рис. 2. Структурная формула фторсодержащего сополимера МФ-4СК.

В качестве полимерной матрицы использовали фторсодержащий сополимер, несущий полярные функциональные сульфогруппы (рис. 2) - гидролизированный сополимер

тетрафторэтилена и перфтор-3,6-диокса-5-метил-8-сульфонилфторидоктена-1 (МФ-4СК) в Н-форме (ОАО «Пластполимер», г. Санкт-Петербург). Сополимер МФ-4СК использовали в виде:

- готовых экструзионных пленок, толщина которых варьировалась от 40 до 280 мкм ( $\pm 20$  мкм), обменная емкость составляла 0,93 мг-экв/г;
- порошка с диаметром частиц от 60 до 100 мкм и с удельной поверхностью  $S_{уд} \sim 0,5$  м<sup>2</sup>/г (определялась методом БЭТ по низкотемпературной, 80 К, адсорбции аргона). Для получения порошков МФ-4СК в Н-форме использовались порошки в Li-форме (обменная емкость 0,88 мг-экв/г сухого порошка), которые промывали 3% соляной кислотой в соответствии с методикой, представленной в ГОСТ 17553-72.

Для изучения влияния состояния полимерной матрицы на направление реакции фотоокисления в качестве носителя также использовали олигомерную фракцию МФ-4СК с молекулярной массой  $\sim 10^5$  Да, торговое наименование «Лак МФ-4СК (Н-форма)».

Важно подчеркнуть, что именно наличие сульфокатионитных групп в МФ-4СК обеспечивает необходимое для последующего катализа связывание ФТФП с полимерной матрицей. Для иллюстрации этого обстоятельства также осуществлялась иммобилизация ФТФП на фторопласт Ф-42, представляющий собой сополимер тетрафторэтилена с винилиденфторидом, не содержащий каких-либо функциональных групп.

## **2.2. Методы иммобилизации фторированных тетрафенилпорфиринов**

### **2.2.1. Методика жидкофазной иммобилизации порфиринов**

Для проведения иммобилизации порфириновых ФС из органического растворителя навеску порфирина ТФП-F20 растворяли в смеси хлороформ – изопропанол в соотношении 1:1 (об.) (концентрация порфирина -  $1,5 \cdot 10^{-4}$  М). Затем в реакционную смесь помещали образец МФ-4СК размером 2,0 x 1,5 см и толщиной 180-200 мкм и выдерживали при комнатной температуре в течение 48 часов. Далее образцы последовательно высушивали на воздухе и в эксикаторе с хлористым кальцием до постоянной массы образцов. Поверхностную  $\bar{C}_p^s$  концентрацию (моль/см<sup>2</sup>) ФТФП в сополимере МФ-4СК определяли по оптической плотности полос поглощения ФТФП в ЭСП полученных пленочных образцов. Поверхностная концентрация ТФП-F20 в образцах варьировалась в пределах  $1-5 \times 10^{-9}$  моль/см<sup>2</sup> (0,2-1,0% масс). Погрешность определения этой величины составляла  $\sim 5\%$ . Иммобилизацию ФТФП на низкомолекулярную фракцию сополимера МФ-4СК проводили по такой же методике, содержание порфирина в низкомолекулярной матрице составляло  $\sim 1,0\%$  масс.

### **2.2.2. Определение «степени набухания» $\theta$ импрегнируемых полимеров в среде ск-СО<sub>2</sub>**

Для оценки возможности использования фторсодержащего сополимера МФ-4СК в качестве носителя для иммобилизации порфиринов в среде ск-СО<sub>2</sub> была определена «степень набухания»  $\theta$  полимера в этой среде. Поскольку изменение объема  $\Delta V = V - V_0$ , где  $V_0$  и  $V$  - объемы исходного и набухшего образца соответственно, после выдержки в среде ск-СО<sub>2</sub> оказывается незначительным, то есть  $\Delta V/V_0 \ll 1$ , то для оценки степени набухания  $\theta = \Delta V/V_0$  можно было полагать, что плотность  $\rho_0$  исходного образца изменилась тоже незначительно, и для плотности набухшего образца  $\rho$  можно было принять  $\rho = \rho_0 - \gamma \Delta V$ , где  $\gamma \Delta V/\rho_0 \ll 1$  и  $\gamma$  - некий коэффициент (знак его, в общем случае, зависит от плотности внедряемой в образец среды). Если принять за  $m_0$  и  $m$  - массы исходного и набухшего образца соответственно, так что  $V_0 = m_0/\rho_0$  и  $V = m/\rho$ , тогда степень набухания образца просто определяется по относительному изменению его массы:

$$\theta = \frac{V}{V_0} - 1 = \frac{m\rho_0}{m_0\rho} - 1 = \frac{m}{m_0(1 - \gamma\Delta V/\rho_0)} - 1 = \frac{m}{m_0} \left( 1 - \frac{\gamma\Delta V}{\rho_0} \right)^{-1} - 1 \approx \frac{m}{m_0} - 1 \approx \frac{m - m_0}{m_0}$$

Определение «степени набухания»  $\theta$  полимеров в среде ск-СО<sub>2</sub> проводилась по следующей методике: в реактор высокого давления объемом 2 см<sup>3</sup>, снабженный термопарой для контроля температуры внутри реактора и подключенным манометром, помещали образцы полимеров в виде пленок размером 2,0 x 1,5 см и толщиной 180-200 мкм или навески порошка в фильтровальной бумаге (масса образцов МФ-4СК - 120 мг ± 20 мг). Реактор при комнатной температуре заполняли СО<sub>2</sub>, нагревали до 50 или 90 °С и выдерживали в течение 1 часа. После этого давление сбрасывали, образец вынимали и взвешивали на электронных весах Sartorius CP124 S (погрешность измерения ± 0,1 мг) - операция занимала 20-30 секунд. Фиксировали изменение массы образца в течение 30 минут, затем образец помещали в эксикатор с хлористым кальцием. Масса образца, определенная после ~ 48 часовой выдержки в эксикаторе и полного выхода СО<sub>2</sub>, принималась как исходная (фиксировалась при отсутствии изменения массы образца), поскольку в процессе выдержки в среде ск-СО<sub>2</sub> масса образца незначительно (< 2% масс.) уменьшалась, возможно, из-за вымывания из полимера низкомолекулярных фрагментов или пластификаторов. Масса набухшего образца определялась аппроксимацией на начальном прямолинейном участке зависимости массы образца от времени после извлечения его из реактора (до 60 секунд).

Для определения «степени набухания»  $\theta$  сополимера МФ-4СК в воде или органических растворителях образцы МФ-4СК помещали в 10 мл раствора исследуемой среды и выдерживали при комнатной температуре до постоянной массы образца, которую определяли взвешиванием образца после его извлечения из раствора и удаления остатков растворителя фильтровальной бумагой. Весь процесс длился 5 - 20 часов в зависимости от природы растворителя. Погрешность измерения  $\theta$  составляла 12% для среды ск-СО<sub>2</sub> и 10% для определения набухания в воде и органических растворителях.

### **2.2.3. Методика иммобилизации фторированных тетрафенилпорфиринов в полимерные матрицы и порошок МФ-4СК в условиях среды ск-СО<sub>2</sub>**

Иммобилизацию ФТФП в пленки МФ-4СК проводили в реакторе высокого давления объемом 60 см<sup>3</sup>, снабженном нагревателем, магнитной мешалкой и термопарой. Образцы пленок толщиной от 40 до 280 мкм и навеску ФТФП (10 мг) помещали в реактор (пленки закрепляли на металлической проволоке в верхней части реактора), затем заполняли камеру СО<sub>2</sub> (6,5-7,0 МПа). Реактор нагревали до температуры 90 °С (давление в реакторе 18-20 МПа) и выдерживали в течение 3 часов. Поскольку в реактор одновременно помещалось до 5 образцов, описанный метод позволял получать образцы различной толщины импрегнированные в одинаковых условиях реакции. Иммобилизацию ФТФП в порошок МФ-4СК проводили по аналогичной методике: навеску порошка (массой до 1 г) помещали на дно реактора в стеклянном стаканчике, снабженном для лучшего перемешивания дополнительной мешалкой, время реакции составляло 1 час.

Образцы для проведения спектральных исследований фторсодержащих порфиринов, иммобилизованных в МФ-4СК, получали в реакторе высокого давления объем 2 см<sup>3</sup>, снабженном прозрачными кварцевыми стенками (расстояние между стенками 1 см). Температура импрегнации составляла 50-90 °С, давление 15-22 МПа, время варьировали от 6 минут до 3,5 часов.

Поверхностную  $\bar{C}_p^s$  концентрацию порфиринов в полимерах определяли по оптической плотности полос поглощения ФТФП в ЭСП полученных пленочных образцов, и подтверждали определением количества ФТФП, полученного после полного вымывания ФТФП из пленок или порошка МФ-4СК в растворе этилового спирта. Полноту вымывания ФТФП подтверждали отсутствием характерной полосы порфирина ( $\lambda = 630$  нм) в спектре флуоресценции образца. Точность определения  $\bar{C}_p^s$  в матрицах составляла ~ 5 %, в порошке до 10 %. Концентрацию ФТФП в среде ск-СО<sub>2</sub> определяли по оптической плотности полосы Core в ЭСП порфиринов, используя реактор с прозрачными стенками.



## 2.3. Методы изучения активности фторированных тетрафенилпорфиринов в процессах фотосенсибилизированного окисления антрацена и холестерина

### 2.3.1. Методика фотосенсибилизированного окисления антрацена в хлороформе и среде ск-СО<sub>2</sub>

В хлороформе окисление антрацена в присутствии растворимых ФТФП проводили в кварцевой кювете толщиной 1 см (объем раствора 3 мл). Исходную концентрацию антрацена  $C_0$  выбирали равной  $1,2 \times 10^{-4}$  моль/л, концентрация растворимых ФТФП  $C_p$  варьировалась в интервале  $0,5-2,0 \times 10^{-5}$  моль/л. Скорость реакции фотоокисления определяли на основе кинетической зависимости концентрации  $C(t)$  субстрата от времени  $t$ , рассчитываемой на основе уменьшения оптической плотности полосы поглощения антрацена ( $\lambda = 350$  нм), измеряемой на спектрофотометре Varian Cary-50 (США) с интервалом 30 сек в течение  $\Delta t = 5$  мин в области линейной зависимости изменения концентрации от времени.

В среде ск-СО<sub>2</sub> фотоокисление антрацена в присутствии неиммобилизованных ФТФП, а также иммобилизованных ФТФП в сополимере МФ-4СК (пленка, порошок) проводили при температуре 50°C, давлении 10 МПа (парциальное давление О<sub>2</sub> составляло 0,13 МПа) в стальном реакторе объемом 2 см<sup>3</sup> с кварцевыми окошками, что позволяло снимать электронный спектр поглощения антрацена непосредственно в ходе процесса в среде ск-СО<sub>2</sub>. Концентрацию антрацена  $C_0$  использовали ту же, что и при фотоокислении в хлороформе. Поверхностная концентрация  $\bar{C}_p$  ФТФП в матрице варьировалась в пределах  $0,5-4,2 \times 10^{-5}$  моль/см<sup>2</sup>; в порошке, для массы порошка 10 мг,  $\bar{C}_p^s$  с учетом указанной выше удельной поверхности порошка составляла  $0,4 \times 10^{-9}$  моль/см<sup>2</sup>. Для возбуждения порфирина реакционную смесь освещали: в хлороформе - светом светодиодного аппарата «АФС» с длиной волны возбуждающего света  $\lambda = 405$  нм и мощностью 210 мВт, а в среде ск-СО<sub>2</sub> - полупроводниковым лазером с  $\lambda = 405$  нм и мощностью 100 мВт. Фотокаталитическую активность иммобилизованных ФТФП в фотоокислении антрацена определяли аналогичным образом. Образцы пленок МФ-4СК, содержащие ФТФП, (площадь образца 1,54 см<sup>2</sup>) фиксировали параллельно стеклам реактора с прозрачными стенками металлической пружиной, не мешающей освещению образца.

Для сопоставительной оценки активности различных неиммобилизованных ФТФП в реакции фотоокисления антрацена в хлороформе и среде ск-СО<sub>2</sub>, а также иммобилизованных ФТФП в матрицах МФ-4СК определялась наблюдаемая константа скорости фотоокисления антрацена:

$$k = \frac{1}{\Delta t} \cdot \ln \left[ \frac{C_0}{\Delta C(\Delta t)} \right] \quad (1)$$

где  $\Delta C(\Delta t)$  - концентрация антрацена в момент времени  $\Delta t$  после начала фотоокисления.

Для сопоставления эффективности ФС удобно ввести «удельную» эффективную константу фотоокисления антрацена  $k_{eff}$ , приведенную к объемной концентрации ФТФП в реакторе (в случае гомогенного фотоокисления) и, в случае ФТФП иммобилизованных в МФ-4СК, усредненная по пленке объемной концентрации -  $\bar{C}_p^v = \frac{\bar{C}_p^s}{L}$ , где  $L$  - толщина пленки,  $\bar{C}_p^s$  - поверхностная концентрация ФТФП в образцах МФ-4СК [моль/см<sup>2</sup>].

Таким образом, формула для расчета эффективной константы скорости фотоокисления антрацена имеет вид:  $k_{eff} = \frac{k}{C_p}$  (2) для гомогенного фотоокисления в присутствии растворимых

ФТФП и  $\bar{k}_{eff}^v = \frac{k \cdot L}{\bar{C}_p^s}$  (3) для окисления антрацена в присутствии иммобилизованных в

сополимере МФ-4СК. Погрешность определения  $k_{eff}$  составляла 10 %.

### **2.3.2. Методика фотосенсибилизированного окисления холестерина в присутствии неиммобилизованных (исходных) и иммобилизованных порфиринов**

Реакцию фотоокисления холестерина в присутствии неиммобилизованных ФТФП в среде ск-СО<sub>2</sub> проводили в реакторе высокого давления объемом 40 см<sup>3</sup>, снабженном световодом для освещения реакционной смеси (реакцию освещали полупроводниковым лазером с  $\lambda=405$  нм и мощностью 100 мВт через световод). Использовали холестерин (Chameleon Reagent, Япония) и синтезированные ФТФП. Реагенты загружали в реактор, продували смесью кислорода (80%) и азота (20%), затем заполняли СО<sub>2</sub>. Реакцию проводили при 40-50°C и давлении 9-10 МПа. Время реакции - 2,5 ч. Концентрация порфиринов и холестерина в реакторе составляла  $1 \times 10^{-5}$  моль/л и  $3 \times 10^{-4}$  моль/л соответственно. Изменение концентрации холестерина и выход продуктов реакции оценивали методом тонкослойной хроматографии (ТСХ), элюент - смесь гексана с этилацетатом (7:3). Поскольку, этот метод дает значительную ошибку в определении изменения концентрации холестерина (~ 20%) от времени реакции, в данном случае можно говорить лишь об оценочных значениях кинетических параметров. Для оценки наблюдаемой константы скорости фотоокисления холестерина  $k$ , использовалась формула (1) со значением  $\Delta t = 1$  час, при котором наблюдалось сохранение линейной зависимости изменения концентрации холестерина от времени реакции. Эффективная константа фотоокисления холестерина  $k_{eff}$  определялась по формулам (2) и (3) соответственно.

При проведении реакции фотоокисления в присутствии иммобилизованных ФТФП - образцы пленок (2,0×1,5 см) или порошка (20 мг) помещали в реактор. Содержание порфирина в пленках -  $2,5 \times 10^{-8}$  моль/см<sup>2</sup>, в порошке -  $0,4 \times 10^{-9}$  моль/см<sup>2</sup>, условия реакции и освещения аналогичные фотоокислению в присутствии неиммобилизованных ФТФП. При расчете общего выхода реакции учитывались продукты, в процессе реакции вошедшие в полимерный носитель, количество которых оценивалось вымыванием продуктов из полимера в хлороформе. Химическая структура продуктов фотоокисления холестерина подтверждалась данными <sup>1</sup>H-ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

## **Глава 3. Иммобилизация фторированных тетрафенилпорфиринов в матрицы сополимера МФ-4СК в среде ск-СО<sub>2</sub>**

Эффективность импрегнирования полимерных матриц низкомолекулярными соединениями в среде ск-СО<sub>2</sub>, а также при проведении процесса в органических или водных растворах зависит, прежде всего, от степени набухания полимера в соответствующей среде. Поскольку нет данных по набуханию исследуемых полимеров в ск-СО<sub>2</sub>, в первую очередь были получены значения их степени набухания  $\theta$  в органических растворителях и среде ск-СО<sub>2</sub>.

### **3.1. Набухание полимеров в среде ск-СО<sub>2</sub>**

В таблице 1 представлены данные по «степени набухания»  $\theta$  исследуемых образцов МФ-4СК в различных средах. Из таблицы 1 следует, что из-за наличия в структуре полярных сульфогрупп сополимер МФ-4СК обладает сравнительно низкой «степенью набухания»  $\theta$  - 3,1 - 4,3% при давлении 10-13 МПа и температуре 50-90°C, которая растет с увеличением давления среды ск-СО<sub>2</sub> (5,3 % при 20 МПа). Однако при введении воды (0,2-3,0 % об.) в ск-СО<sub>2</sub> в качестве соразтворителя «степень набухания»  $\theta$  МФ-4СК значительно возрастает.

Таблица 1. «Степень набухания»  $\theta$  сополимера МФ-4СК в различных средах.

| Условия набухания                             |                 |               | «Степень набухания» $\theta$ , % |
|-----------------------------------------------|-----------------|---------------|----------------------------------|
| Среда                                         | Температура, °С | Давление, МПа |                                  |
| ск-СО <sub>2</sub>                            | 50              | 10            | 3,1                              |
| ск-СО <sub>2</sub>                            | 50              | 13            | 3,8                              |
| ск-СО <sub>2</sub>                            | 90              | 13            | 4,3                              |
| ск-СО <sub>2</sub>                            | 90              | 20            | 5,3                              |
| ск-СО <sub>2</sub> +0,2% об. Н <sub>2</sub> О | 90              | 20            | 6,1                              |
| ск-СО <sub>2</sub> +1,0% об. Н <sub>2</sub> О | 90              | 20            | 8,0                              |
| ск-СО <sub>2</sub> +2,0% об. Н <sub>2</sub> О | 90              | 20            | 10,3                             |
| ск-СО <sub>2</sub> +3,0% об. Н <sub>2</sub> О | 90              | 20            | 16,1                             |
| Хлороформ*                                    | 22              | атмосферное   | 7,8                              |
| Хлороформ:iPrOH=1:1*                          | 22              | атмосферное   | 40,2                             |

\* - Растворители, используемые при жидкофазной иммобилизации ФТФП в МФ-4СК.

Таким образом, наличие перфторированных фрагментов и анионных (SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) группировок в структуре основной цепи сополимера МФ-4СК позволяет ему достаточно хорошо набухать в среде ск-СО<sub>2</sub> только в присутствии воды в качестве соразтворителя.

### 3.2. Влияние условий иммобилизации на содержание порфиринов в сополимере МФ-4СК

Следует отметить, что хорошее набухание полимера в растворителях не всегда обеспечивает высокое содержание порфиринов в матрице при их иммобилизации. Так, при иммобилизации ФТФП в МФ-4СК из хлороформа и его смесей с изопропанолом, несмотря на высокую степень набухания МФ-4СК в этих системах (табл.1), содержание порфиринов в пленках сополимера не превышает  $\bar{C}_p^s = 5 \cdot 10^{-9}$  моль/см<sup>2</sup> или  $\bar{C}_p^v = 2,8 \cdot 10^{-7}$  моль/см<sup>3</sup> (< 1 % масс.). Низкую поверхностную концентрацию, возможно, следует связывать с хорошей растворимостью ФТФП в хлороформе. В то же время, в среде ск-СО<sub>2</sub>, несмотря на относительно невысокую степень набухания МФ-4СК (табл. 1), удастся ввести в матрицу необходимое для получения эффективных фотокаталитических систем количество ФТФП до 10<sup>-7</sup> моль/см<sup>2</sup> (~ 2 % масс.).

Для иммобилизации порфиринов в среде ск-СО<sub>2</sub> в качестве основных объектов использовались порфирин **2** - пентафтортетрафенилпорфирин (ТФП-F20) и порфирин **7** - мезо-тетракис(2,3,5,6-тетрафтор-4-(гексадецилокси)фенил)порфирин (ТФП-F16C16), поскольку порфирин **2** содержит наибольшее число атомов фтора в макроцикле, а порфирин **7** - наибольшее число углеводородных звеньев в мезо-заместителях, т.е. с помощью этих катализаторов было изучено влияние содержания фтора и размеров боковых заместителей на фотокаталитическую активность иммобилизованных ФТФП в процессах фотоокисления.

В таблице 2 приведены данные по влиянию давления и температуры ск-СО<sub>2</sub> на поверхностную концентрацию  $\bar{C}_p^s$  (ТФП-F20) в пленках и порошке МФ-4СК при иммобилизации порфиринов.

Таблица 2: Поверхностная концентрация ТФП-F20 в МФ-4СК при иммобилизации в ск-СО<sub>2</sub> при разных значениях давления и температуры.

| Давление, МПа* | Температура, °С* | $\bar{C}_p^s$ (ТФП-F20) в пленках МФ-4СК**, $\cdot 10^8$ моль/см <sup>2</sup> | $\bar{C}_p^s$ (ТФП-F20) в порошке***, $\cdot 10^9$ моль/см <sup>2</sup> ( $\cdot 10^6$ моль/г) |
|----------------|------------------|-------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 15             | 50               | 0,3                                                                           | -                                                                                              |
|                | 70               | 0,6                                                                           | 0,2 (1,1)                                                                                      |
|                | 90               | 1,6                                                                           | 0,5 (2,4)                                                                                      |
| 17             | 90               | 1,9                                                                           | 0,9 (4,4)                                                                                      |
| 19             |                  | 5,2                                                                           | -                                                                                              |
| 20             |                  | 8,3                                                                           | 1,2 (6,0)                                                                                      |
| 22             |                  | 10,1                                                                          | -                                                                                              |

\* - Погрешность измерения давления и температуры среды 3 %.

\*\* - Время иммобилизации для пленок 3 часа, толщина образцов 180 мкм.

\*\*\* - Время иммобилизации для порошка 1 час.

Как следует из таблицы 2, увеличение давления и температуры ск-СО<sub>2</sub> приводит к росту количества введенного ФТФП как в пленках, так и в порошке МФ-4СК. Рост  $\bar{C}_p^s$  можно связать с ростом степени набухания  $\theta$  (табл. 1), с ростом давления и температуры ск-СО<sub>2</sub>, при этом влияние увеличения давления среды более существенно, чем рост температуры. Более низкие значения  $\bar{C}_p^s$  в порошке по сравнению с пленками связаны с меньшим временем иммобилизации (1 и 3 часа соответственно).

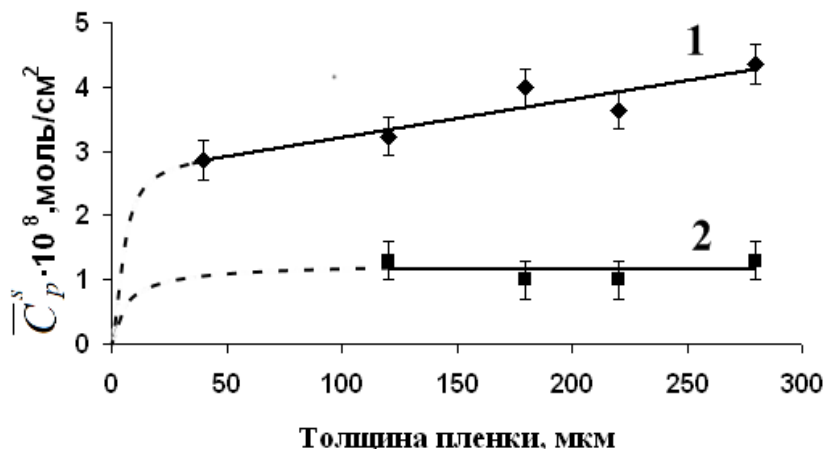


Рис. 3. Зависимость поверхностной концентрации  $\bar{C}_p^s$  порфиринов в МФ-4СК от толщины пленки при иммобилизации в ск-СО<sub>2</sub>:

1 - ТФП-F20, 2 - ТФП-F16C16.

\*Пунктиром указан возможный характер зависимостей при малых толщинах пленок МФ-4СК.

Оказалось также, что при увеличении толщины пленки МФ-4СК количество введенного ТФП-F20 увеличивается незначительно, а содержание ТФП-F16C16 не зависит от толщины матрицы (рис. 3). При этом ТФП-F16C16 вводится в МФ-4СК в значительно меньших количествах, чем ТФП-F20 (рис. 3), что может свидетельствовать о стерических затруднениях при локализации объемных молекул ТФП-F16C16 вблизи -SO<sub>3</sub><sup>-</sup> групп. Из-за низкой поверхностной концентрации ТФП-F16C16 в получаемых композициях при изучении фотокаталитических свойств формируемых систем использовались только композиции, содержащие ТФП-F20. В работе [1] показано, что при импрегнации ФТФП в условиях ск-СО<sub>2</sub> в матрицы МФ-4СК в диапазонах толщин  $L = 40-280$  мкм вводимые соединения распределяются достаточно равномерно по всему объему матрицы. Таким образом, отсутствие заметного роста  $\bar{C}_p^s$  от толщины  $L$  пленки свидетельствует, что в условиях эксперимента при используемом

времени  $t = 3$  часа не наблюдается условия для полного насыщения пленок до  $\bar{C}_{\max}^s$  - максимальной поверхностной концентрации. При этом полное насыщение пленок может не достигаться из-за недостаточного времени процесса.

В связи со способностью  $\text{CO}_2$  растворяться в полярных и неполярных растворителях, для повышения степени импрегнирования полимеров в ск- $\text{CO}_2$  было использовано введение в эту среду соразтворителей, повышающих набухание полимера в среде. Действительно, оказалось, что добавление к ск- $\text{CO}_2$  воды, повышающей степень набухания МФ-4СК в этой среде, в количестве 0,2-0,3% об. приводит к значительному возрастанию  $\bar{C}_p^s$  (ТФП-F20) в полимере (рис. 4а). При дальнейшем увеличении количества воды в реакторе (свыше 0,5% об.) наблюдается резкое падение поверхностной концентрации ФТФП в образцах МФ-4СК, вызванное, как следует из рис. 4б, уменьшением растворимости ФТФП в ск- $\text{CO}_2$  в присутствии воды.

Таким образом, существует некое оптимальное содержание воды в реакторе ( $\sim 5 \cdot 10^{-3}$  г/см<sup>3</sup>), при котором наблюдается достаточное набухание полимерной матрицы и сохраняется растворимость ФТФП.

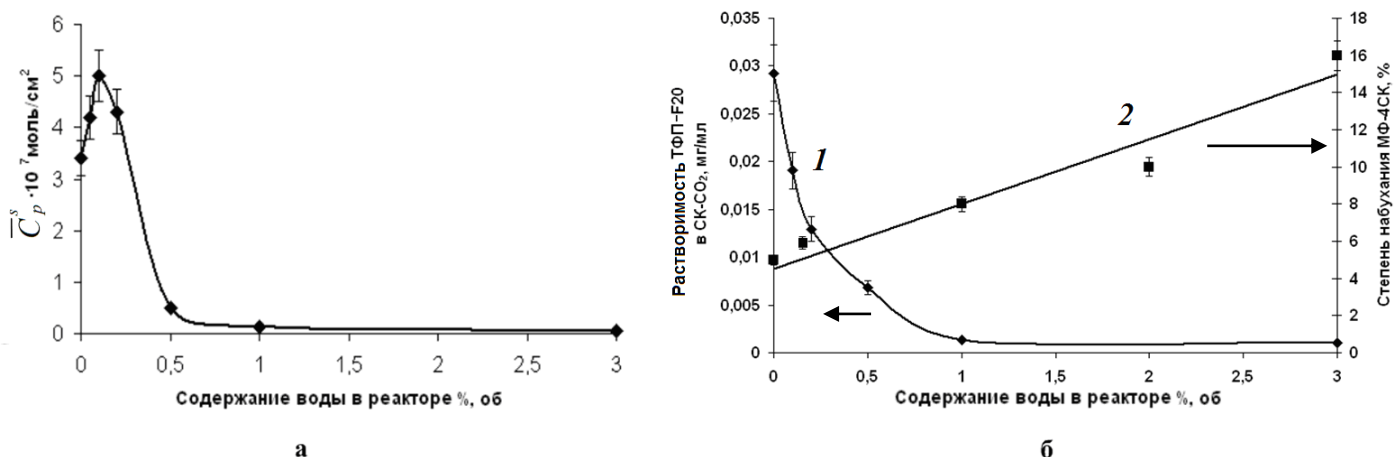


Рис. 4 а, б. Зависимость поверхностной концентрации ТФП-F20 в пленке МФ-4СК (а) и растворимости в среде ск- $\text{CO}_2$  в условиях иммобилизации (б, кривая 1), а также степени набухания сополимера МФ-4СК от объемного содержания воды (б, кривая 2).

Можно полагать, что в процессе иммобилизации ФТФП в сополимер МФ-4СК в среде ск- $\text{CO}_2$  реализуется взаимодействие концевых сульфокислотных групп ( $\text{SO}_3\text{H}^+$ ) полимера с атомами азота порфиринового цикла, что приводит к образованию протонированной формы ФТФП. На это указывает батохромный сдвиг полосы Соре в ЭСП ТФП-F20, введенного в среде ск- $\text{CO}_2$  в пленки МФ-4СК (рис. 5а, кривая 1) и уменьшение числа полос в области 500-650 нм (рис. 5б, кривая 1), что характерно для протонированных форм порфиринов.

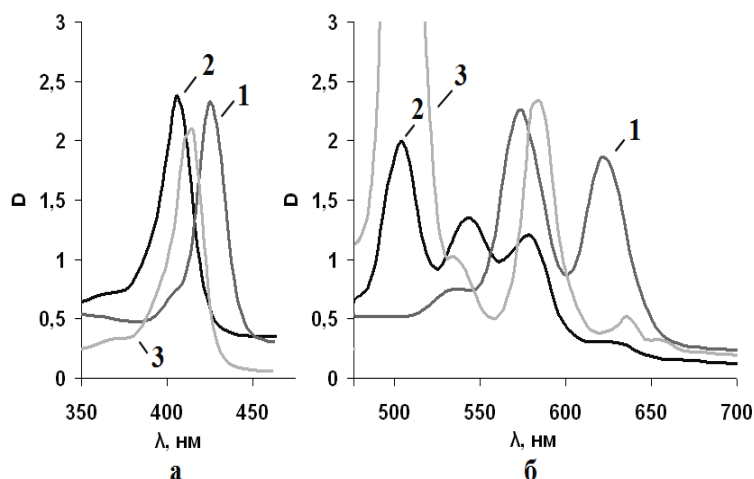


Рис. 5 а, б. Электронные спектры поглощения ТФП-F20 в спектральных диапазонах 350-475 нм (а) и 480-700 нм (б):

1, 2 - иммобилизованного в матрицы сополимеров МФ-4СК и Ф-42 (при поверхностной концентрации  $C_a = 0,1 \cdot 10^{-8}$  моль/см<sup>2</sup> и  $C_b = 1,2 \cdot 10^{-7}$  моль/см<sup>2</sup> в указанных спектральных диапазонах соответственно);

3 - в растворе хлороформа ( $C_a = 1,0 \cdot 10^{-5}$  моль/л и  $C_b = 2,7 \cdot 10^{-4}$  моль/л соответственно).

Описанные изменения в ЭСП иммобилизованных в МФ-4СК порфиринов, как уже указывалось, обычно связываются с ионизацией порфирина и образованием стабильной дипротонированной формы  $H_2TФП^{2+}$ . Обычно протонированные формы порфиринов стабильны в растворе при низких значениях pH, и образование моно- и дипротонированных форм порфиринов происходит при взаимодействии иминных атомов азота макроцикла с кислотами. Возможно, что связывание молекул фторированного порфирина с сульфогруппами МФ-4СК происходит по этому механизму. Действительно, введение ТФП-F20 в сополимер Ф-42, не имеющий кислотных группировок в структуре, не приводит к сколько-нибудь значительному изменению спектра поглощения порфирина (по сравнению с ЭСП ТФП-F20 в хлороформе), что, очевидно, говорит об отсутствии в данном случае заметных взаимодействий в системе порфирин-матрица.

Таким образом, естественно полагать, что прочность связывания и стабилизация молекул фторированных порфиринов в протонированной форме в матрице МФ-4СК достигается благодаря взаимодействию иминных протонов координационного центра макроцикла с сульфогруппами сополимера. Фактически, здесь речь идет о проявлении особенностей структуры полимерной матрицы и ее функциональных групп при иммобилизации частично или полностью ассоциированных солей  $ФТФП-NH^+ -SO_3^-R$ , где R -сополимерный фрагмент. В этих условиях в качестве промотирующего фактора выступает и неполярная среда ск- $CO_2$  с низкой сольватационной способностью по отношению как к  $NH$ -протонам, так и сульфогруппам, входящим в структуру МФ-4СК. Вследствие этого ионное взаимодействие  $ФТФП-NH^+ -SO_3^-R$  проявляется в «чистом» виде. Прочность такого связывания ТФП-F20 в матрице МФ-4СК подтверждается отсутствием вымывания органорастворимого ФТФП из пленки сульфированного сополимера в растворе хлороформа или в среде ск- $CO_2$ . Полное вымывание порфирина наблюдалось лишь в полярном изопропанол (экстрагирование в течение 48 часов), в котором степень набухания МФ-4СК достигает 64%.

Аналогичные изменения в спектре поглощения и смещение максимумов полос поглощения наблюдаются и в случае порфирина ТФП-F16C16. Очевидно, что наличие длинноцепочечных заместителей на периферии последнего не препятствует закреплению в матрице МФ-4СК именно протонированной формы ТФП-F16C16 через «координационный центр» порфиринов. Таким образом, иммобилизация ФТФП, вне зависимости от структуры их боковых заместителей, в объеме сополимера МФ-4СК происходит через локализацию фторированных ТФП в окрестности отрицательно заряженных сульфогрупп и образование протонированных или дипротонированных форм порфиринов.

В то же время ФТФП легко «вымывались» как в хлороформе, так и в ск- $CO_2$  из фторопласта Ф-42, в структуре которого отсутствуют ионогенные группировки, что, как уже указывалось, свидетельствует об отсутствии взаимодействия порфирина с полимерной матрицей. Об этом свидетельствуют и результаты исследования процессов фотосенсибилизированного окисления холестерина в среде ск- $CO_2$  в присутствии ФТФП, иммобилизованных в матрице Ф-42. Было показано, что в ходе реакции уменьшение содержания порфирина в Ф-42 составляло  $\Delta C \sim 30\%$ . В то же время в МФ-4СК изменения содержания ТФП-F20 в процессе каталитического фотоокисления не происходило (см. главу 5.2).

#### **Глава 4. Активность фторированных тетрафенилпорфиринов в реакциях гомогенного фотосенсибилизированного окисления**

Интерес к процессам фотосенсибилизированного окисления биоорганических субстратов синглетным  $^1O_2$  кислородом вызван возможностью получения в "мягких" условиях монопродуктов, которые трудно получить при радикальном окислении субстратов, обычно приводящем к получению набора продуктов. Длительное время жизни синглетного кислорода

$^1\text{O}_2$  в ск- $\text{CO}_2$  делает перспективным использование этой среды для проведения фотосенсибилизированного окисления биологически активных соединений, в том числе  $\Delta 5$ -стероидных олефинов. Селективное окисление  $\Delta 5$ -стероидных олефинов, в частности холестерина, по двойной связи важно с точки зрения получения стероидных гормональных препаратов (андрогенов) и производных норхолестана. Использование гомогенных или иммобилизованных порфириновых сенсибилизаторов генерации  $^1\text{O}_2$  может оказаться перспективной альтернативой многостадийным способам получения гидроксипроизводных холестерина или сужения В-кольца с получением альдегидопроизводных холестерина.

#### 4.1. Фотосенсибилизированное окисление антрацена в присутствии ФТФП

Реакцию фотоокисления антрацена обычно используют для определения сравнительной активности в генерации синглетного кислорода  $^1\text{O}_2$  ФС разной структуры. На рис. 6 представлены зависимости значений эффективных констант скорости  $k_{\text{eff}}$  гомогенного фотоокисления антрацена в присутствии синтезированных фторированных порфиринов от длины углеводородных заместителей в *para*-положениях фенильных циклов в хлороформе и ск- $\text{CO}_2$ . Из рис. 6 следует, что  $k_{\text{eff}}$  в присутствии ФТФП в среде ск- $\text{CO}_2$  заметно выше, чем соответствующие значения констант в хлороформе, что может быть связано с большим временем жизни  $^1\text{O}_2$  в ск- $\text{CO}_2$  ( $\tau \sim 5\text{-}10$  мс) по сравнению с хлороформом ( $\tau \sim 250$  мкс), а также отсутствием сольватации реагирующих веществ в ск- $\text{CO}_2$ .

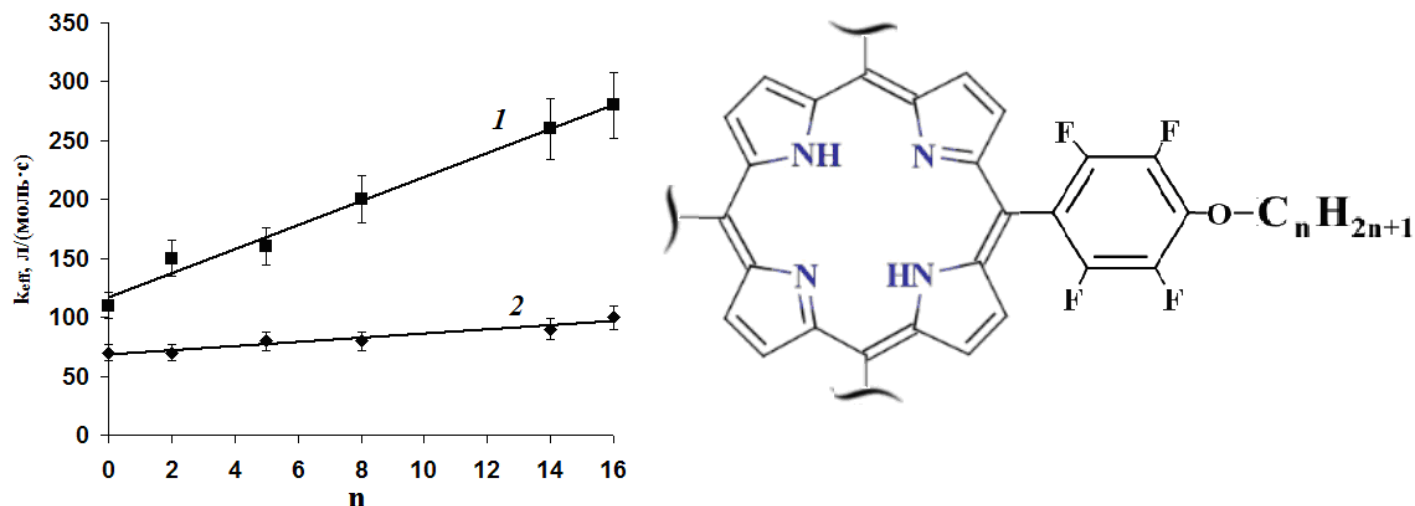


Рис. 6. Зависимость эффективных констант скорости  $k_{\text{eff}}$  фотокаталитического окисления антрацена от числа  $n$  углеводородных звеньев заместителей в *para*-положениях фенильных циклов ФТФП: 1 - в среде ск- $\text{CO}_2$ , 2 - в хлороформе. Значение при  $n = 0$  соответствует  $k_{\text{eff}}$  рассмотренного процесса в присутствии ТФП-F20.

Из рис. 6 следует также, что величина  $k_{\text{eff}}$  фотоокисления антрацена в присутствии ФТФП в среде ск- $\text{CO}_2$  линейно возрастает с ростом длины цепи углеводородных заместителей в *para*-положениях фенильных циклов порфиринов. В то же время в хлороформе наблюдается лишь незначительное возрастание  $k_{\text{eff}}$  при увеличении  $n$  (рис. 6, прямая 2). Наиболее эффективным, как следует из рис. 6, в процессе гомогенного фотоокисления антрацена в хлороформе и ск- $\text{CO}_2$  является ТФП-F16C16.

Рост эффективности ФТФП с ростом  $n$  при фотоокислении антрацена в среде ск- $\text{CO}_2$ , возможно, связан с большей вероятностью формирования промежуточных комплексов молекул антрацена с пространственно более протяженной молекулой ТФП-F16C16, что предшествует образованию антрахинона - продукта фотосенсибилизированного окисления антрацена. Действительно, известно, что порфирины в водных и неводных средах легко образуют внешнесферные слабосвязанные комплексы со многими органическими молекулами, в том



числе с антраценом и холестерином. Можно полагать, что процессы фотоокисления в присутствии порфиринов протекают через образование такого рода промежуточных комплексов, образование которых может способствовать удерживанию молекул субстратов вблизи центров генерации синглетного кислорода.

Слабая зависимость величин  $k_{eff}$  от числа  $n$  при фотоокислении антрацена в присутствии ФТФП в хлороформе, скорее всего, обусловлена тем, что при жидкофазном фотоокислении в формировании указанных промежуточных комплексов антрацен-ФТФП-F16C16 участвуют сольватированные реагенты, необходимые конформационные перестройки в структуре которых должны характеризоваться меньшими константами скорости, нежели это имеет место в среде ск-СО<sub>2</sub>.

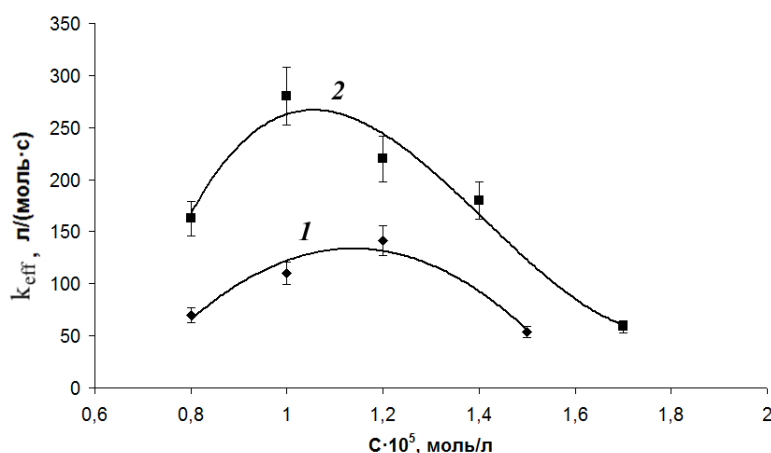


Рис.7. Зависимость эффективных констант скорости фотокаталитического окисления антрацена в ск-СО<sub>2</sub> от концентрации порфирина: 1 - ФТФП-F20, 2 - ФТФП-F16C16.

На рис. 7 представлена зависимость эффективных констант скорости фотокаталитического окисления антрацена в среде ск-СО<sub>2</sub> от концентрации ФТФП-F16C16 - самого эффективного из синтезированных ФТФП, а также незамещенного ФТФП-F20. Видно, что зависимость носит экстремальный характер с максимумом при концентрациях  $1,0-1,2 \cdot 10^{-5}$  моль/л - эта концентрация использовалась в дальнейшем при проведении реакции фотоокисления холестерина. Естественно предположить, что наблюдаемое уменьшение фотокаталитической активности порфиринов с ростом их концентрации в среде ск-СО<sub>2</sub> связано с агрегацией молекул порфиринов, аналогично тому, как это происходит при жидкофазном окислении.

#### 4.2. Фотосенсибилизированное окисление холестерина в присутствии ФТФП в среде ск-СО<sub>2</sub>

В присутствии порфиринов ФТФП-F20 и ФТФП-F16C16 было осуществлено фотосенсибилизированное гомогенное окисление холестерина в среде ск-СО<sub>2</sub>. Как известно, основным продуктом фотоокисления холестерина <sup>1</sup>O<sub>2</sub> в неполярных растворителях является 7 $\alpha$ -гидроперекись-3 $\alpha$ -гидрокси-холест-5-ен (С7-гидроперекись холестерина) в результате перегруппировки промежуточного нестабильного продукта - 5 $\alpha$ -гидроперекись-3 $\beta$ -гидрокси-холест-5-ена (С5-гидроперекись холестерина). Действительно, в присутствии исследуемых растворимых ФТФП в среде ск-СО<sub>2</sub> основным продуктом реакции оказалась С7-гидроперекись холестерина, выход которой составил 18-20% (ФТФП-F20) ( $k_{eff} = 3 \cdot 10^3$  см<sup>3</sup>/моль·с) и 33-35% (ФТФП-F16C16) ( $k_{eff} = 5 \cdot 10^3$  см<sup>3</sup>/моль·с). Таким образом, порфирин ФТФП-F16C16, продемонстрировавший наибольшую активность в процессах фотоокисления антрацена, оказался более эффективен, чем незамещенный ФТФП-F20 в гомогенном фотоокислении холестерина.



## Глава 5. Фотокаталитическая активность иммобилизованных ФТФП

Каталитическая активность порфиринов, иммобилизованных в полимерных носителях, определяется помимо собственной электронной структуры порфирина надмолекулярной организацией полимера и природой связи порфирин-носитель. Надмолекулярная структура полимера влияет на доступность активных центров для реагентов, а жесткость связи полимер-порфирин определяет степень подвижности активного центра. Ограничение подвижности каталитически активных молекул, возникающее при их иммобилизации, влияет на скорость и иногда механизм активируемых реакций. Можно полагать, что основными факторами, определяющими фотокаталитическую активность иммобилизованных ФТФП в среде ск-СО<sub>2</sub>, являются количество и доступность каталитических центров для молекул субстрата (содержание порфирина и толщина образца полимерного носителя) и природа полимера, влияющая на степень его набухания в реакционной среде.

### 5.1. Фотосенсибилизированное окисление антрацена в присутствии иммобилизованных ФТФП

Каталитические системы, полученные иммобилизацией ТФП-F20 в МФ-4СК в органических растворителях (смеси хлороформ:изопропанол) продемонстрировали низкую фотокаталитическую активность при фотоокислении антрацена  $\bar{k}_{eff}^v < 200 \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ , что связано с низким содержанием ТФП-F20 в полученных композициях. Бóльшую активность продемонстрировали композиции, полученные иммобилизацией в среде ск-СО<sub>2</sub>. На рис. 8а показана зависимость эффективных констант скорости фотоокисления антрацена от толщины пленки МФ-4СК при поверхностной концентрации ТФП-F20, равной  $2,5 \cdot 10^{-8} \text{ моль/см}^2$  (композиции получены в ск-СО<sub>2</sub>). Видно, что при увеличении толщины пленки выше 180-200 мкм наблюдается значительное снижение  $\bar{k}_{eff}^v$ , что может быть связано со снижением доступности каталитических центров для субстрата в центральных областях полимерных пленок при увеличении их толщины. Поэтому в дальнейшем будем полагать, что в рассматриваемых системах каталитические превращения происходят на толщинах пленок МФ-4СК, не превышающих «глубину» 90 мкм.

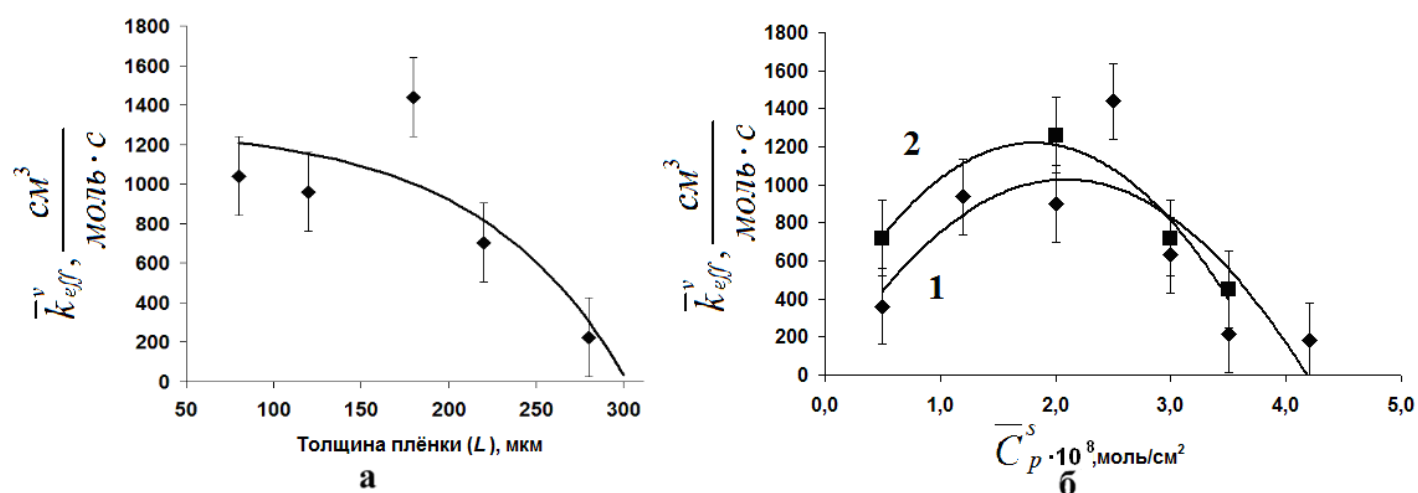


Рис. 8 а, б. Зависимость эффективных констант скорости фотоокисления антрацена  $\bar{k}_{eff}^v$  в среде ск-СО<sub>2</sub> в присутствии ТФП-F20, иммобилизованного в пленке МФ-4СК: (а) от толщины пленки, (б) от поверхностной концентрации ТФП-F20 в пленках: в отсутствие (кривая 1) и в присутствии (кривая 2) 3% (об.) воды в реакционной среде.

На рис. 8б показаны зависимости  $\bar{k}_{eff}^V$  от поверхностной концентрации ТФП-F20 в образцах одинаковой толщины ( $L=180$  мкм). Показано (кривая 1), что при  $\bar{C}_p^s$  в пленке выше, чем  $3,0 \cdot 10^{-8}$  моль/см<sup>2</sup>, скорость фотоокисления резко снижается. Уменьшение активности можно объяснить как снижением доступности новых «глубоких» каталитических центров для молекул субстрата при увеличении содержания порфирина в пленках, так и возможными процессами агрегации склонных к этому молекул порфирина. Для подтверждения этого предположения была исследована зависимость  $\bar{k}_{eff}^V$  от  $\bar{C}_p^s$  при добавлении в качестве сорастворителя воды, которая, как показано ранее (табл. 1), значительно увеличивала степень набухания сополимера МФ-4СК в ск-СО<sub>2</sub>, что должно было способствовать повышению доступности каталитических центров. Оказалось, что при добавлении 3 % (об.) воды в реактор (кривая 2) константа скорости окисления  $\bar{k}_{eff}^V$  несколько возрастает - в соответствии с данными таблицы 1.

Для сопоставления эффективности гомогенного фотоокисления антрацена с гетерогенным процессом в присутствии иммобилизованных ФТФП удобно сравнивать величины эффективных констант скорости фотосенсибилизированного окисления  $k_{eff}$  и  $\bar{k}_{eff}^V$  [см<sup>3</sup>/(моль·с)].

Таблица 3а: Сравнение наблюдаемых  $k$  и эффективных  $k_{eff}$  констант фотоокисления антрацена в присутствии растворимого ТФП-F20 в гомогенных условиях реакции.

| Катализатор и среда                           | $C_p^V$ , моль/см <sup>3</sup> (моль/л)     | $k$ , с <sup>-1</sup> | $k_{eff}$ , см <sup>3</sup> /(моль·с) |
|-----------------------------------------------|---------------------------------------------|-----------------------|---------------------------------------|
| Гомогенное фотоокисление в хлороформе         | $1,2 \cdot 10^{-8}$ ( $1,2 \cdot 10^{-5}$ ) | $0,8 \cdot 10^{-3}$   | $6,7 \cdot 10^4$                      |
| Гомогенное фотоокисление в ск-СО <sub>2</sub> | $1,2 \cdot 10^{-8}$ ( $1,2 \cdot 10^{-5}$ ) | $1,7 \cdot 10^{-3}$   | $1,4 \cdot 10^5$                      |

Таблица 3б: Сравнение наблюдаемых  $k$  и эффективных  $\bar{k}_{eff}^V$  констант фотоокисления антрацена в присутствии ТФП-F20 иммобилизованного в МФ-4СК (пленка, порошок).

| Катализатор и среда                                                                             | $\bar{C}_p^V$ , моль/см <sup>3</sup> | $k$ , с <sup>-1</sup> | $\bar{k}_{eff}^V$ , см <sup>3</sup> /(моль·с) |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------|-----------------------------------------------|
| Гетерогенное фотоокисление в ск-СО <sub>2</sub><br>(пленка МФ-4СК),<br>толщина пленки ~ 180 мкм | $2,8 \cdot 10^{-7}$                  | $1,0 \cdot 10^{-4}$   | $3,6 \cdot 10^2$                              |
|                                                                                                 | $1,4 \cdot 10^{-6}$                  | $2,0 \cdot 10^{-3}$   | $1,4 \cdot 10^3$                              |
| Гетерогенное фотоокисление в ск-СО <sub>2</sub><br>(порошок МФ-4СК),<br>~ 60-100 мкм*           | $2,1 \cdot 10^{-6}$                  | $4,0 \cdot 10^{-3}$   | $1,9 \cdot 10^3$                              |

\*При расчете  $\bar{k}_{eff}^V$  для порошка с диаметром частиц 60-100 мкм предполагается полная доступность каталитических центров в ходе реакции и объемную концентрацию ФТФП принимали  $\bar{C}_p^V = \frac{n}{V}$ , где  $n$  - количество ФТФП в молях в порошке,  $V$  - общий объем порошка [см<sup>3</sup>]. Набуханием порошка в среде ск-СО<sub>2</sub> при расчете  $V$  пренебрегали, поскольку оно составляло ~ 3%.

Как следует из таблицы 3а, полученные  $k_{eff}$  скорости гомогенного фотосенсибилизированного окисления антрацена в ск-СО<sub>2</sub> превышают соответствующие константы скорости окисления в хлороформе в 2 раза. Указанное различие может быть связано с некоторым замедлением скорости реакции фотосенсибилизированного окисления из-за сольватации субстрата и молекул ФС при проведении реакции в хлороформе. Сопоставление данных, приведенных в таблицах 3а и 3б, показывает, что наблюдаемые константы  $k$  скорости гомогенного фотосенсибилизированного окисления антрацена в среде ск-СО<sub>2</sub> и гетерогенного процесса при одинаковой концентрации субстрата в среде ск-СО<sub>2</sub> оказались близкими по значениям ( $k \sim 2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ ) при средней концентрации иммобилизованных молекул ФТФП,

равной  $\bar{C}_p^V = 1,4 \cdot 10^{-6} \text{ моль/см}^3$ . В то же время соответствующие эффективные константы  $\bar{k}_{eff}^V$  гетерогенного, происходящего в объеме полимерной матрицы МФ-4СК, окисления антрацена оказались на 2 порядка меньшими, нежели константы  $k_{eff}$  при гомогенном окислении антрацена. Естественно, такое различие связывается прежде всего с большей на 2 порядка локальной концентрацией молекул фотосенсибилизатора (ФС), локализованных в пленке МФ-4СК. Для оценки среднего расстояния  $\bar{R}$  между локализованными молекулами ФС при концентрации иммобилизованных молекул ФТФП, равной  $\bar{C}_p^V = 1,4 \cdot 10^{-6} \text{ моль/см}^3$ , с использованием числа Авогадро  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$  получаем  $\bar{R} \approx \sqrt[3]{1/1,4 \cdot 6,02 \cdot 10^{17} \text{ см}} \approx 10 \text{ нм}$ . Такие расстояния обеспечивают определенную изолированность молекул ФТФП в матрице МФ-4СК, практически обуславливая стабильность ФС молекул порфиринов, некоторую деградацию которых в условиях гомогенного фотосенсибилизирующего окисления практически нельзя исключить. Это обстоятельство наряду с указанными выше отсутствием проблем разделения продуктов окисления и непрореагировавшего субстрата, исключением возможности ассоциирования достаточно объемных молекул ФС в полимерной матрице определяет несомненное преимущество гетерогенного варианта реализации фотосенсибилизируемого окисления органических субстратов перед гомогенными вариантами. Сохранение исходного содержания молекул ФС в процессе фотосенсибилизированного окисления органических субстратов продемонстрировано ниже (см. главу 5.2) при окислении холестерина в объеме матрицы МФ-4СК, содержащей ФТФП-F20.

Как следует из таблицы 3б, при снижении объемной концентрации ФТФП в пленке полимера в 5 раз величина эффективной константы  $\bar{k}_{eff}^V$  скорости гетерогенного окисления уменьшается в 3,5 раза. Можно полагать, что не все иммобилизованные в полимерной матрице ФС участвуют в процессе окисления из-за диффузионных ограничений при переносе молекул субстрата к реакционным центрам. Именно поэтому при снижении концентрации молекул ФТФП, вводимых в матрицу МФ-4СК, доля не участвующих в процессе окисления молекул ФС может возрастать, вследствие чего и не происходит пропорционального уменьшения эффективных констант  $\bar{k}_{eff}^V$  скорости окисления антрацена.

Ближние значения  $k_{eff}^V$  для фотоокисления в присутствии пленки ( $1400 \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$  при  $\bar{C}_p^V = 1,4 \cdot 10^{-6} \text{ моль/см}^3$ ) и порошка ( $1900 \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$  при  $\bar{C}_p^V = 2,1 \cdot 10^{-6} \text{ моль/см}^3$ ) могут свидетельствовать о сопоставимой доступности каталитических центров для субстрата в этих случаях. Поскольку при расчете  $\bar{k}_{eff}^V$  для порошка с диаметром частиц до 100 мкм предполагалась полная доступность для входящих молекул субстрата всего объема катализатора, как и для пленки с толщиной  $\sim 180 \text{ мкм}$  (следует учитывать внедрение субстрата и выход продуктов окисления с обеих сторон пленки), то близость получаемых значений  $\bar{k}_{eff}^V$  свидетельствует, что в условиях фотоокисления на начальном этапе реакции (до 5 мин) каталитические центры в рассматриваемых случаях действительно равнодоступны для молекул субстрата. Здесь следует иметь в виду, что до начала освещения полимерные пленки и порошок выдерживались в среде ск-СО<sub>2</sub>, содержащей субстрат, так что молекулы антрацена уже содержались в равновесных концентрациях в полимерной матрице.

## 5.2. Фотосенсибилизированное окисление холестерина в присутствии иммобилизованных ФТФП

Было показано [2], что для порфиринов, иммобилизованных на низкомолекулярной фракции МФ-4СК, при фотосенсибилизированном окислении холестерина в органических средах наблюдалось образование не С5- и С7- гидроперекисей холестеринов (см. главу 4.2), а нетипичных для процессов фотоокисления холестерина продуктов - производных В-норхолестана. Возможно, использование ФТФП, иммобилизованных в пленках или порошках

МФ-4СК, а также ск-СО<sub>2</sub> в качестве среды для проведения реакции может оказаться эффективным и технологически реализуемым способом для получения указанных производных В-норхолестана.

В таблице 4 представлены выходы основных продуктов фотоокисления холестерина в присутствии иммобилизованного ТФП-F20 в МФ-СК и значения эффективных констант  $\bar{k}_{eff}^V$  фотоокисления холестерина.

Таблица 4. Выходы основных продуктов реакции фотосенсибилизированного окисления холестерина и значения  $\bar{k}_{eff}^V$  в присутствии иммобилизованного ТФП-F20 в среде ск-СО<sub>2</sub>.

| Состояние полимера МФ-4СК | Выход С7-гидроперекиси, % | Выход 6-формил-В-норхолестан-3,5-диола, % | $\bar{k}_{eff}^V$ , см <sup>3</sup> /моль·с |
|---------------------------|---------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------------|
| Олигомерная фракция       | ~ 10                      | ~ 15-20                                   | -                                           |
| Пленка                    | < 1                       | ~ 10-15                                   | 14                                          |
| Порошок                   | < 1                       | ~ 40-50                                   | 50                                          |

Было обнаружено, что в присутствии ТФП-F20, иммобилизованного в МФ-4СК, холестерин в среде ск-СО<sub>2</sub> окисляется с образованием 6-формил-В-норхолестан-3,5-диола - стероида, обладающего высокой биологической активностью. С полученным результатом может быть связана перспективность дальнейшего изучения процессов фотоокисления холестерина и других  $\Delta^5$  - стероидных олефинов для получения целевых продуктов с противоопухолевой активностью. При этом, в зависимости от состояния МФ-4СК (порошок, пленка, олигомерная фракция) при одинаковом содержании ТФП-F20 (~1,0-1,5 % масс.) выход В-норхолестана может быть разным (таблица 4). Использование олигомерной фракции приводит к сильному загрязнению продуктов реакции каталитической системой, и в качестве сопутствующего продукта образуется С7-гидроперекись - продукт гомогенного фотоокисления холестерина, что снижает селективность фотоокисления. При использовании пленок и порошка МФ-4СК образования С7-гидроперекиси не наблюдалось (выход менее 1%). Сопоставление величин  $\bar{k}_{eff}^V$  для порошка МФ-4СК и пленки в качестве носителя указывает, что использование порошка с диаметром частиц 60-100 мкм, в отличие от пленок, позволяет более эффективно и практически полностью использовать введенный ФТФП. При использовании в качестве каталитической системы ТФП-F20, иммобилизованного в сополимер МФ-4СК как в пленках, так и порошках, не наблюдалось изменения поверхностной концентрации порфиринов в процессе реакции ( $\Delta C < 5\%$  - сопоставимо с погрешностью определения  $\bar{C}_p^s$ ).

Следует отметить, что полученные композиции на основе порошка МФ-4СК позволяют не только эффективно окислять холестерин с выходом целевого продукта до 50 %, но и решить одну из основных проблем фотосенсибилизированного окисления - повысить фотостабильность используемого сенсибилизатора. Действительно, в случае снижения активности композиции (за счет снижения доступности активных центров для субстрата) после нескольких циклов реакции можно вымыть дорогостоящий порфирин с носителя и повторно иммобилизовать на недорогой порошок МФ-4СК для дальнейшего использования в качестве каталитической системы.

Следует заметить, что попытки осуществить фотосенсибилизированное окисление холестерина в гомогенном варианте в присутствии соляной кислоты (в хлороформе) или *пара*-толуолсульфокислоты (в EtOH) не приводили к получению 6-формил-В-норхолестан-3,5-диола. Именно эти обстоятельства при учете указанных особенностей фотосенсибилизированного окисления холестерина в матрице МФ-4СК, содержащей ФТФП, позволили предположить механизм фотоокисления (рис. 9), соответствующий ранее предложенному [2], и структуру каталитического центра (рис. 10).

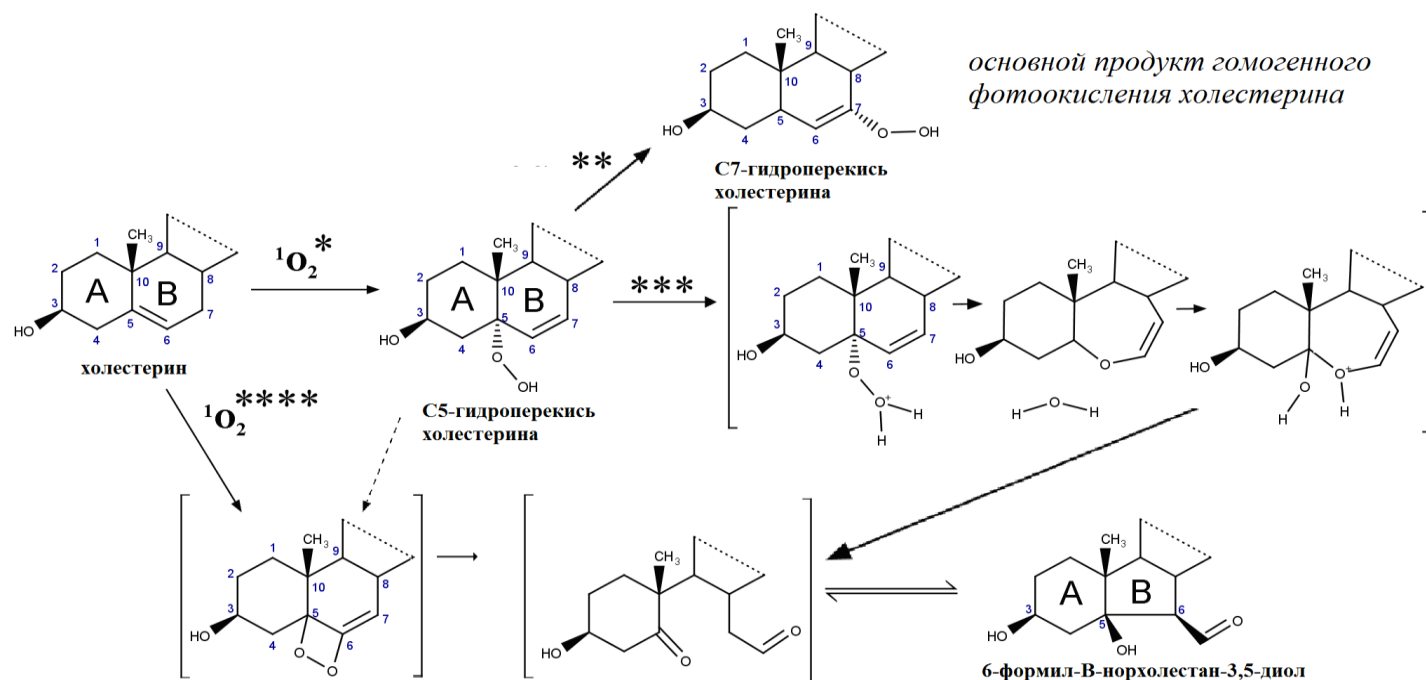


Рис. 9. Механизм фотоокисления холестерина в присутствии растворимых (образование C7-гидроперекиси холестерина) и иммобилизованных (образование 6-формил-В-норхолестан-3,5-диола) порфиринов.

\*-окисление холестерина  $^1\text{O}_2$  по механизму «енового» типа [3]

\*\* -перегруппировка промежуточного продукта C5-гидроперекиси в стабильный продукт - C7-гидроперекись холестерина [3]

\*\*\*- перегруппировка по Хоку [4]

\*\*\*\*- окисление холестерина  $^1\text{O}_2$  по механизму 2+2 циклоприсоединения [4].

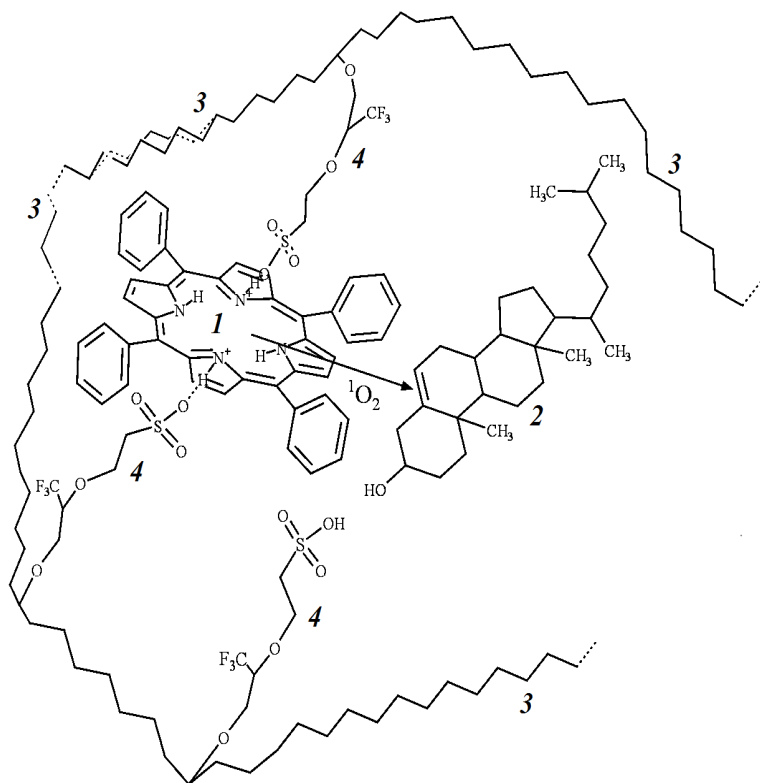


Рис. 10. Предполагаемая структура каталитического центра при иммобилизации порфирина ТФП-F20 в сополимер МФ-4СК с образованием связи между дипротонированной молекулой порфирина и двумя сульфогруппами от различных перфторированных цепей сополимера, где  
1- молекула дипротонированного порфирина ТФП-F20,  
2- молекула субстрата - холестерин,  
3- основные перфторированные цепи сополимера МФ-4СК,  
4- боковые цепи, содержащие концевые сульфогруппы.

Изменение направления реакции фотоокисления холестерина, в присутствии иммобилизованного ФТП, связано с особенностями строения каталитического центра. Можно полагать, что, в соответствии с литературными данными [2], под влиянием каталитических центров промежуточный продукт - C5-гидроперекись холестерина может через деформацию и

сужение В кольца перейти в 6-формил-В-норхолестан-3 $\beta$ ,5 $\beta$ -диол (рис. 9). В формировании промежуточных соединений участвуют функциональные заряженные сульфокатионитовые группы, находящиеся в структуре сополимера МФ-4СК и выступающие катализаторами перегруппировки по Хоку - протекающей в кислой среде. Однако, поскольку в ходе гетерогенного окисления практически не наблюдается образование С7-гидроперекиси, переход в которую должен наблюдаться при формировании значительного количества С5-гидроперекиси, можно предположить, что окисление синглетным кислородом  $^1\text{O}_2$  в значительной степени протекает по механизму [2+2] циклоприсоединения (рис. 9) с образованием нестабильного 5,6-диоксетана холестерина, термическое разложение которого приводит к образованию целевого продукта реакции. В последнем случае промотирующим фактором изменения механизма является как наличие связи порфирина с заряженными сульфогруппами МФ-4СК, так и стерическое затруднение от основных перфторированных цепей сополимера при протекании реакции внутри «ионных каналов» в объеме аморфной части сополимера МФ-4СК. Способы изменения направления реакции при проведении фотоокисления  $^1\text{O}_2$  в объеме полимерных носителей, в том числе перфторированных сополимеров типа Nafion, также описаны [5, 6].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам работы были сделаны следующие выводы:

1. Синтезирован ряд ФТФП с длинноцепочечными углеводородными заместителями в *пара*-положениях фенильных циклов и показано, что полученные ФТФП являются активными фотокатализаторами гомогенного окисления антрацена и холестерина в среде ск-СО<sub>2</sub>. Показано, что активность ФТФП в гомогенном фотосенсибилизированном окислении субстратов в среде ск-СО<sub>2</sub> растет при увеличении длины углеводородных заместителей. Наибольшей активностью обладал порфирин ТФП-F16C16, в структуре которого имеются наиболее протяженные углеводородные заместители. Такой характер изменения фотосенсибилизирующей активности ФТФП по мере роста длины углеводородных заместителей связывается с большей конформационной подвижностью заместителей в актах передачи энергии возбуждения порфиринового цикла на молекулы кислорода, координирующегося у порфиринового макроцикла.

2. Получены кинетические параметры гомогенного фотосенсибилизированного окисления антрацена в хлороформе и ск-СО<sub>2</sub>. Показано, что увеличение ( $\sim$  в 2 раза) эффективных констант  $k_{\text{eff}}$  скорости окисления субстрата в среде ск-СО<sub>2</sub> может быть связано с отсутствием сольватных оболочек у реагентов в среде ск-СО<sub>2</sub>, несколько затрудняющих химический процесс в жидких растворителях.

3. Осуществлена иммобилизация фторированных тетрафенилпорфиринов в матрице сополимера МФ-4СК в Н-форме в среде ск-СО<sub>2</sub>. В процессе иммобилизации происходит связывание ФТФП с сульфогруппами сополимера МФ-4СК при протонировании молекул фторированного тетрафенилпорфирина и образовании ионной формы порфирина. При этом одна молекула ФТФП оказывается координированной около двух сульфогрупп SO<sub>3</sub><sup>-</sup> матрицы.

4. Показано, что в иммобилизованном состоянии наиболее активным фотосенсибилизатором процесса фотоокисления антрацена и холестерина является ТФП-F20, не имеющий углеводородных заместителей в *пара*-положениях фенильных циклов. Естественно полагать, что наличие таких заместителей ограничивает возможность указанной координации молекул ФТФП вблизи двух сульфогрупп в узких каналах аморфных фрагментов матрицы МФ-4СК.

5. Получены кинетические параметры гетерогенного фотосенсибилизированного окисления антрацена в среде ск-СО<sub>2</sub> в присутствии иммобилизованных ФТФП в пленки и порошок МФ-4СК. Показано, что иммобилизованные ФТФП сохраняют высокую доступность для субстратов в процессе фотосенсибилизированного окисления как для порошка с диаметром частиц 60-100

мкм, так и для пленок с толщиной до 180 мкм. Оценены расстояния между молекулами ФТФП в образцах МФ-4СК ~ 10 нм. Такое распределение по объему матрицы МФ-4СК обеспечивает определенную изолированность молекул ФТФП и обуславливает стабильность молекул порфиринов.

6. Впервые в ск-СО<sub>2</sub> осуществлена реакция фотоокисления холестерина в присутствии фторированного тетрафенилпорфирина, иммобилизованного в сополимер МФ-4СК. Показано, что реакция фотоокисления протекает с образованием 6-формил-В-норхолестан-3,5-диола (потенциального противоопухолевого агента), в отличие от гомогенного фотоокисления холестерина, когда в качестве основного продукта выступает 7 $\alpha$ -гидроперекись-3 $\alpha$ -гидрокси-холест-5-ен. Предложен механизм реакции, предполагающий протекание процесса внутри «ионных каналов» МФ-4СК.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kopylov A.S., Yusupov V.I., Cherkasova A.V., Shershnev I.V., Timashev P.S., Solovieva A.B. The distribution features of photoactive fillers in different-nature polymer matrices upon their impregnation in a supercritical carbon dioxide medium // Russian Journal of Physical Chemistry B. - 2018. - V. 13. - № 2. P. 56–68.
2. Glagolev N.N., Belyaev V.E., Rzhernikov V.M., Solov'eva A.B., Golubovskaya L.E., Kiryukhin Yu.I., Luzgina V.N. Effect of the nature of polymer matrix on the process of cholesterol photooxidation in the presence of immobilized tetraphenylporphyrins // Russian Journal of Physical Chemistry A. - 2009. - V. 83. - № 13. P. 2362–2367.
3. Beckwith A.L.J., Davies A.G., Davison I.G.E., Maccoll A., Mruzek M.H. The mechanisms of the rearrangements of allylic hydroperoxides: 5 $\alpha$ -Hydro-peroxy-3 $\beta$ -hydroxycholest-6-ene and 7 $\alpha$ -hydroperoxy-3 $\beta$ -hydroxycholest-5-ene // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. - 1989. - P. 815-824.
4. Uemi M., Ronsein G. E., Miyamoto S., Medeiros M.H.G., Di Mascio P. Generation of cholesterol carboxyaldehyde by the reaction of singlet molecular oxygen [O<sub>2</sub>(1 $\Delta$ g)] as well as ozone with cholesterol // Chem. Res. Toxicol. - 2009. - V. 22. - Is. 5. - P.875-884.
5. Tung C.-H., Guan J.-Q. Remarkable Product Selectivity in Photosensitized Oxidation of Alkenes within Nafion Membranes // Journal of the American Chemical Society. - 1998. - V. 120. - Is. 46. - P. 11874-11879.
6. Tung C.-H., Wu L.-Z., Zhang L.-P., Li H.-R., Yi X.-Y., Song K., Xu M., Yuan Z.-Y., Guan J.-Q., Wang H.-W., Ying Y.-M., Xu X.-H. Microreactor-controlled selectivity in organic photochemical reactions // Pure and Applied Chemistry. - 2000. - V. 72. - Is. 12. - P. 2289-2298.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### Статьи:

1. Шершнева И.В., Черкасова А.В., Копылов А.С., Глаголев Н.Н., Брагина Н.А., Соловьева А.Б. Особенности иммобилизации фторзамещенных тетрафенилпорфиринов в матрицах сополимеров тетрафторэтилена в среде сверхкритического диоксида углерода // ЖФХ. - 2017. - Т. 91. - № 7. - С. 1223–1231. (Shershnev I.V., Cherkasova A.V., Kopylov A.S., Glagolev N.N., Bragina N.A., Solov'eva A.B. Features of the supercritical CO<sub>2</sub>-assisted immobilization of fluorinated tetraphenylporphyrins into tetrafluoroethylene copolymers // Russian Journal of Physical Chemistry A. - 2017. - V. 91. - № 7 - P. 1324–1331).
2. Соловьева А.Б., Шершнева И.В. Формирование функционально активных полимерных материалов в среде сверхкритического диоксида углерода // Вестник РФФИ. - 2017. - № 1. (93) - С. 19–30.
3. Шершнева И.В., Глаголев Н.Н., Брагина Н.А., Тимашев П.С., Баграташвили В.Н., Соловьева А.Б. Активность фторзамещенных тетрафенилпорфиринов в реакциях фотосенсибилизированного окисления органических субстратов в среде сверхкритического диоксида углерода // СКФ-ТП. - 2014. - Т. 9. - № 2. - С. 4–10. (Shershnev I.V., Glagolev N.N.,

Bragina N.A., Timashev P.S., Bagratashvili V.N., Solovieva A.B. The Activity of Fluorine-Substituted Tetraphenylporphyrins in the Photosensitized Oxidation of Organic Substrates in Supercritical Carbon Dioxide // Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2014. – V. 8. – № 8 – P. 1095–1099).

**Тезисы докладов:**

1. Шершнев И.В., Савко М.А., Соловьева А.Б. Гетерогенные фотокаталитические системы на основе порфиринов, иммобилизованных на сополимеры тетрафторэтилена в среде сверхкритического диоксида углерода // Сборник тезисов докладов IX Научно-практической конференции с международным участием «Сверхкритические флюиды (СКФ): фундаментальные основы, технологии, инновации». – г. Сочи, 2017 – С. 199–200.

2. Соловьева А.Б., Шершнев И.В., Тимашев С.Ф. Особенности формирования полимерных функционально-активных материалов в среде сверхкритического диоксида углерода // Сборник тезисов докладов XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – г. Екатеринбург, 2016 – Т. 2а – С. 119.

3. Шершнев И.В., Глаголев Н.Н., Брагина Н.А., Соловьева А.Б. Иммобилизация фторзамещенных тетрафенилпорфиринов на сополимеры тетрафторэтилена в среде сверхкритического диоксида углерода и активность полученных систем в фотосенсибилизированном окислении олефинов // Сборник тезисов VI Международной конференции по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов. – г. Туапсе, 2016 – С. 50.

4. Шершнев И.В., Копылов А.С., Глаголев Н.Н., Брагина Н.А., Соловьева А.Б. Особенности иммобилизации фторзамещенных тетрафенилпорфиринов на сополимеры тетрафторэтилена в среде сверхкритического диоксида углерода и фотокаталитическая активность полученных систем в реакциях окисления олефинов // Сборник тезисов докладов VII Всероссийской школы-конференции молодых учёных «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем: создание перспективных материалов». – г. Архангельск, 2016 – С. 41–45.

5. Шершнев И.В., Глаголев Н.Н., Брагина Н.А., Соловьева А.Б. Активность иммобилизованных фторзамещенных тетрафенилпорфиринов в фотосенсибилизированном окислении олефинов в среде сверхкритического диоксида углерода // Сборник тезисов докладов VIII Научно-практической конференции с международным участием «Сверхкритические флюиды (СКФ): фундаментальные основы, технологии, инновации». – г. Зеленоградск, Калининградская обл., 2015 – С. 160–161.

6. Шершнев И.В., Глаголев Н.Н., Брагина Н.А., Соловьева А.Б. Фотокаталитическое окисление холестерина в присутствии фторзамещенных тетрафенилпорфиринов в среде сверхкритического диоксида углерода // Сборник материалов V Всероссийской школы-конференции молодых ученых «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем». – Соловки, 2014 – С. 92.

7. Шершнев И.В., Глаголев Н.Н., Брагина Н.А., Соловьева А.Б. Процессы фотоокисления ароматических и стероидных олефинов в среде сверхкритического диоксида углерода в присутствии фторзамещенных тетрафенилпорфиринов // Сборник тезисов докладов VII Научно-практической конференции «Сверхкритические флюиды (СКФ): фундаментальные основы, технологии, инновации». – г. Зеленоградск, Калининградская обл., 2013 – С. 99–100.

8. Шершнев И.В., Глаголев Н.Н., Брагина Н.А., Соловьева А.Б. Разработка технологии фотокаталитического окисления биоорганических субстратов с помощью фторзамещенных тетрафенилпорфиринов в среде сверхкритического диоксида углерода // Сборник тезисов докладов XIV Международной Научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии-2012». – г. Тула, 2012 – С. 549.