

В. А. СОКОЛЕНКО, В. А. ДАДАЛИ,
академик АН УССР Л. М. ЛИТВИНЕНКО, В. Л. СЕМЕНОВ

**ВЛИЯНИЕ У.-Ф. ОБЛУЧЕНИЯ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ
ГИДРОЛИЗА ТЕТРАЭТИЛПИРОФОСФАТА, КАТАЛИЗИРУЕМОЙ
БЕНЗИМИДАЗОМ**

Ранее ⁽¹⁾ нами было обнаружено значительное увеличение (на 15 порядков) основности бензимидазола при электронном возбуждении и заметное повышение скорости модельной реакции гидролиза тетраэтилпирофосфата (ТЭПФ), катализируемой бензимидазолом при у.-ф. облучении. Настоящая работа посвящена дальнейшему изучению влияния электронного возбуждения молекул бензимидазола на скорость реакции гидролиза ТЭПФ. Мы задались целью определить долю возбужденных молекул, принимающих участие в катализе, и изучить зависимость скорости реакции от их концентрации.

Реакцию проводили в деионизованной воде при $25,0 \pm 0,1^\circ$. Аппаратура и методика кинетических исследований оставались прежними ⁽¹⁾. Концентрацию возбужденных молекул катализатора варьировали путем изменения интенсивности возбуждающего источника света, в качестве которого служила ртутная лампа ДРШ-500. Количество возбужденных молекул, образующихся в реакционном сосуде за определенное время, определяли с помощью химического актиометра с ферриоксалатом калия ⁽²⁾, а их молярную концентрацию вычисляли с учетом времени жизни возбужденного синглетного состояния, рассчитанного по уравнению для симметричной полосы поглощения ⁽³⁾.

Общая концентрация катализатора m во всех экспериментах была одинаковой и составляла 10^{-4} мол/л, а концентрация возбужденных молекул варьировалась в пределах от $0,626 \cdot 10^{-15}$ до $3,30 \cdot 10^{-15}$ мол/л.

Результаты измерения скорости гидролиза ТЭПФ с участием возбужденных молекул бензимидазола представлены на рис. 1. Для сравнения приведены данные для бензимидазола в основном состоянии. Видно, что скорость реакции возрастает при увеличении концентрации возбужденных молекул бензимидазола m^* . На основании этих данных и результатов ⁽¹⁾ можно предположить, что в исследуемой системе имеют место три параллельных потока: спонтанный гидролиз и процессы, катализируемые бензимидазолом в основном и возбужденном состояниях. Поэтому, учитывая, что остальные участники реакции не подвергаются фотовозбуждению и что $m \gg m^*$, для наблюдаемой константы скорости можно записать

$$k_n = k_0 + k_m m + k_m^* m^*, \quad (1)$$

где k_0 — константа скорости спонтанного процесса, k_m и k_m^* — каталитические константы скорости гидролиза ТЭПФ, катализируемого бензимидазолом соответственно в основном и возбужденном состояниях.

Увеличение каталитической активности возбужденных молекул может быть обусловлено как молекулами, находящимися в возбужденном синглетном, так и в триплетном состояниях. Однако, как следует из ⁽⁴⁾ и ⁽⁵⁾, гетероароматические соединения при возбуждении в триплетное состояние практически не изменяют свои кислотно-основные свойства. Поэтому мы предполагаем, что и каталитическая активность электронно-возбужденных молекул в триплетном состоянии изменяется мало и такие молекулы, по-

видимому, не вносят заметного вклада в увеличение скорости реакции при у.-ф. облучении. Таким образом, можно считать, что величина m^* в уравнении (1) должна включать концентрацию только молекул, которые находятся в возбужденном синглетном состоянии.

Учитывая, что в условиях опыта значение рН раствора, равное 6, 5, практически не изменяется по ходу процесса, первые два слагаемых в уравнении (1) являются постоянными величинами. Поэтому

$$k_H^* = k' + k_m^* m^*, \quad (2)$$

где $k' = k_0 + k_m m$. На основании линейной зависимости (2) k_H^* от m^* (рис. 2) была рассчитана константа скорости k_m^* , равная $7,0 \cdot 10^{10}$ л·моль⁻¹·сек⁻¹.

Полученное значение каталитической константы скорости возбужденного бензимидазола в реакции гидролиза ТЭПФ чрезвычайно велико по

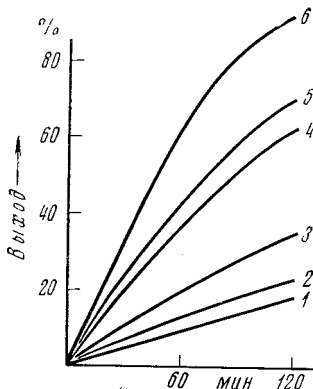


Рис. 1

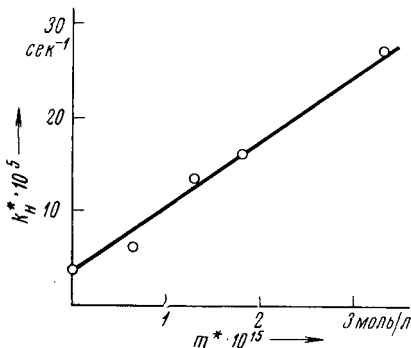


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые реакции гидролиза ТЭПФ в воде при 25°С. 1 — некаталитическая реакция, 2—6 — реакции, катализируемые бензимидазолом ($m = 10^{-4}$ мол/л) при различных концентрациях возбужденных молекул (m^* , мол/л): 2—0; 3— $0,626 \cdot 10^{-15}$; 4— $1,28 \cdot 10^{-15}$; 5— $1,79 \cdot 10^{-15}$; 6— $3,30 \cdot 10^{-15}$. [ТЭПФ] = $2 \cdot 10^{-5}$ мол/л

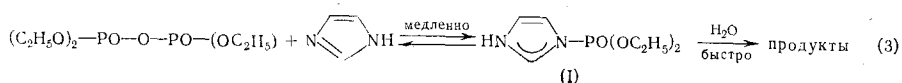
Рис. 2. Зависимость наблюдаемой константы скорости реакции гидролиза ТЭПФ k_H^* от концентрации возбужденных молекул катализатора m^*

сравнению с величиной соответствующей константы для невозбужденных молекул ($k_m = 5,6 \cdot 10^{-2}$ л·моль⁻¹·сек⁻¹) (6) и приближается к константам скоростей реакций, характерных для диффузионных процессов. Это соответствует увеличению каталитической активности бензимидазола при возбуждении на 12 порядков, что согласуется с полученным в независимом эксперименте увеличением основности этого соединения на 15 порядков (1)

Однозначно объяснить столь необычную каталитическую активность органического катализатора в возбужденном состоянии пока затруднительно. Мы можем высказать лишь некоторые общие соображения, справедливость которых требует экспериментальной проверки.

Можно предположить, что поскольку основность возбужденного бензимидазола существенно превышает основность гидроксильного иона, катализатор, связывая протон, может смещать равновесие диссоциации воды в сторону образования ОН-ионов, обуславливая тем самым специфический основной катализ гидролиза ТЭПФ. Однако, на наш взгляд, такой механизм едва ли реален, так как, если указанный процесс имел бы место, концентрация образующихся ОН-ионов должна быть настолько малой (порядка концентрации возбужденных молекул катализатора), что не могла бы служить причиной столь мощного катализа.

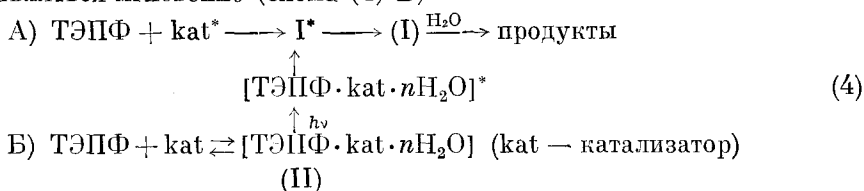
Более правдоподобно предположение о нуклеофильном механизме катализа возбужденной молекулой катализатора. Такой механизм был предложен (7) для объяснения каталитического действия имидазола в основном состоянии, причем стадия образования промежуточного продукта I является определяющей для скорости реакции



(I)

Как известно (8), важным условием проявления указанного типа катализа служит способность катализатора вытеснять из молекулы электрофильного реагента уходящую группу, что реализуется в тех случаях, когда катализатор превосходит последнюю по основности. Это условие выполняется в реакции (3) и тем более должно выполняться в случае катализа возбужденными молекулами бензимидазола. Если допустить, что при этом сохраняется схема (3), то столь значительное увеличение основности катализатора при возбуждении должно привести к весьма существенному увеличению скорости первой стадии процесса (3). Поскольку распад продукта I даже в невозбужденном состоянии происходит быстро, можно считать, что скорость такого процесса действительно должна контролироваться диффузией реагентов (схема (4) А).

Возможна, однако, и несколько иная схема нуклеофильного катализа. Если предположить, что молекулы катализатора и ТЭПФ уже в основном состоянии образуют гидратированный ассоциат типа катализатор · ТЭПФ · nH₂O (II), то при электронном возбуждении реакция образования продукта I и его распада (даже с предшествующей дезактивацией) должны осуществляться мгновенно (схема (4) Б)



Результаты проверки предложенных схем будут сообщены в наших последующих публикациях.

В заключение следует отметить, что обнаруженное нами значительное увеличение каталитической активности молекул бензимидазола при их возбуждении, а также существенные изменения кислотно-основных свойств возбужденных молекул ряда соединений, входящих в состав белков (9), позволяют предположить, что аналогичные процессы могут иметь определенное значение и в ферментативном катализе. Поэтому мы не исключаем возможности того, что каталитическая активность ферментов в ряде случаев может быть обусловлена функциональными группами белка, возбуждающимися в ходе фермент-субстратных взаимодействий.

Авторы выражают благодарность доктору химических наук М. Г. Кузьмину за участие в обсуждении результатов.

Донецкое отделение физико-органической химии
Института физической химии им. Л. В. Писаржевского
Академии наук СССР

Поступило
4 VII 1972

Донецкий государственный университет

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. М. Литвиненко, В. А. Дадали, В. А. Соколенко ДАН, 204, № 5 (1972).
- ² Дж. Калверт, Дж. Питтс, Фотохимия, М., 1968, стр. 625.
- ³ Н. Турро, Молекулярная фотохимия, М., 1967, стр. 59.
- ⁴ G. Jackson, G. Porter, Proc. Roy. Soc. A, 260, 13 (1961).
- ⁵ Н. Н. Jaffe, H. L. Jones, J. Org. Chem., 30, 964 (1965).
- ⁶ Л. М. Литвиненко, В. А. Дадали и др., Тез. докл. X Укр. республ. конфер. по физической химии, Киев, 1972, стр. 40.
- ⁷ F. Cramer, H. Schaller, Ber., 94, 1634 (1961).
- ⁸ J. F. Kirsch, W. P. Jencks, J. Am. Chem. Soc., 86, 833, 837 (1964).
- ⁹ V. V. Donck, Progr. Reakt. Kinet., 5, 273 (1970).