

В. С. ПШЕЖЕЦКИЙ, Т. А. ЛЕБЕДЕВА,
член-корреспондент АН СССР В. А. КАБАНОВ

О РОЛИ КОФАКТОРА В КАТАЛИЗЕ НА МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ МОДЕЛЯХ КАТАЛАЗЫ

Хорошо известно, что во многих случаях катализ не идет без участия молекулы кофактора, играющей роль активатора субстрата или фермента или же осуществляющей транспорт функциональных групп. Этот принцип комплексного построения катализатора может быть использован при создании гомогенных катализаторов на основе синтетических полимеров.

Роль кофактора, активирующего субстрат, продемонстрирована нами для полимерной системы, моделирующей каталазу. Ранее было показано^(1, 2), что смешанные металлосодержащие полимерные комплексы на основе Fe(III), полиакриловой (ПАК) и полиметакриловой (ПМАК) кислот

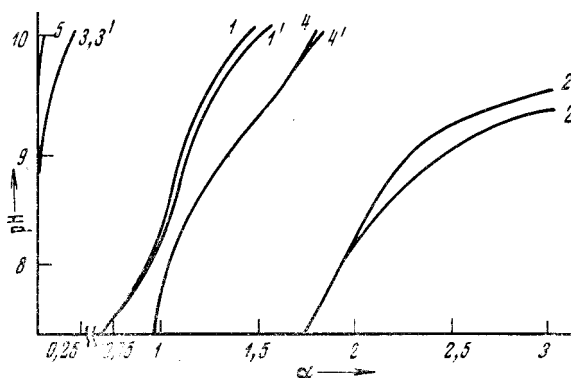


Рис. 1. Результаты титрования хлористоводородных солей аминов в отсутствие и в присутствии H_2O_2 ; $T = 25^\circ$; $0.1\ N\ KCl$. Содержание компонентов: 1 — $[ЭДА] = 4.2 \cdot 10^{-2}$; 1' — $[ЭДА] = 4.2 \cdot 10^{-2}$, $[H_2O_2] = 10^{-2}$; 2 — $[ТЭТА] = 10^{-3}$; 2' — $[ТЭТА] = 10^{-3}$, $[H_2O_2] = 1.1 \cdot 10^{-3}$; 3 — $[БА] = 10^{-1}$; 3' — $[БА] = 10^{-1}$, $[H_2O_2] = 10^{-2}$; 4 — $[ТМДА] = 5 \cdot 10^{-2}$; 4' — $[ТМДА] = 5 \cdot 10^{-2}$, $[H_2O_2] = 10^{-2}$; 5 — $[H_2O_2] = 10^{-2}$ мол/л

и этилендиамина (ЭДА) катализируют разложение перекиси водорода (H_2O_2) в водных растворах с константой скорости, всего на порядок меньшей, чем на каталазе. Из кинетических данных следовало, что одна из функций ЭДА состоит в активации субстрата в зоне реакции. В данной работе на примере ряда аминов рассматривается их взаимодействие с H_2O_2 и влияние этого взаимодействия на каталазную активность полимерного катализатора.

Скорость разложения H_2O_2 определяли методом остановки реакции⁽³⁾. На рис. 1 приведены результаты потенциометрического титрования водных раство-

ров хлористоводородных солей ЭДА, триэтилететрамина (ТЭТА), бутиламина (БА), тетраметилэтилендиамина (ТМДА), а также кривые титрования этих же аминов в присутствии H_2O_2 . Уменьшение основности ЭДА и ТЭТА под влиянием H_2O_2 (рис. 1, 1' и 2') указывает на образование комплексов амины- H_2O_2 (АПВ). Комплекс не образуется в случае моноамина (БА) (рис. 1, 3, 3') и диамина с третичными атомами азота (ТМДА) (рис. 1, 4, 4'), у которого способность к образованию комплекса ниже, чем у первичных диаминных из-за стерических препятствий. Титруемая система описывается тремя химическими равновесиями:



Образование комплекса (АПВ) по реакции (III) смещает равновесие в реакции (I) вправо, а в реакции (II) влево. Константы комплексообразования K_{III} определяли из условий материального баланса и электронейтральности, учитывая все три равновесия. Расчетные формулы для ЭДА и ТЭТА представлены уравнениями (1) и (2) соответственно:

$$K_{III} = \frac{[A_0] - CB}{C([PB_0] - [A_0] + CB)}, \quad (1)$$

$$C = \frac{(2 - \alpha)[A_0]^2}{2[H^+]^2/(K_1K_2) + [H^+]/K_2}, \quad B = \frac{[H^+]^2}{K_1K_2} + \frac{[H^+]}{K_2} + 1;$$

$$K_{III} = \frac{C'B'}{C'(1 + [H^+]/K_4)([PB_0] - [T_0] + C'B')}, \quad (2)$$

$$C' = \frac{(3 - \alpha)[T_0] + [OH^-] - [H^+]}{[H^+]^2/(K_3K_4) - 1}, \quad B' = \frac{[H^+]^3}{K_3K_4} + \frac{[H^+]}{K_4} + 1.$$

Величины K_{III} составили для ЭДА и ТЭТА соответственно 40 ± 5 и 12 ± 5 л/моль. Для ТЭТА не исключена возможность существования комплекса состава 1:2.

Слабо выраженная способность первичных 1,2-диаминов образовывать комплексы с ПВ в водной среде и отсутствие таковой в случае других аминов, вероятно, обусловлена возможностью первых образовывать две водородные связи с молекулой ПВ в комплексе состава 1:1, представляющего восьмичленный цикл. Поляризация связей О—Н молекулы ПВ в комплексе активирует последнюю (^{4, 5}).

Как следует из рН-зависимости скорости спонтанного разложения ПВ и разложения в присутствии БА, ЭДА и ТЭТА (рис. 2, а, б, точки), на скорость реакции мало влияет присутствие в системе БА, но она сильно возрастает в присутствии ЭДА, комплексующего с ПВ (рис. 2, б). Скорости реакции, рассчитанные в предположении об участии в разложении двух комплексно-связанных с ЭДА и ТЭТА молекул ПВ, представлены на рис. 2, а, б сплошными линиями. Экстремальный характер экспериментальных и расчетных кривых указывает на то, что несмотря на избыточную по отношению к амину концентрацию ПВ в системе разлагается только комплексосвязанный субстрат.

Механизм каталитического разложения ПВ на полимерных металлосодержащих комплексах ПАК и ПМАК в присутствии ЭДА и ТЭТА заключается во взаимодействии двух комплексов АПВ, на что указывают подобные некаталитической реакции экстремальные зависимости скоростей реакции от рН.

Порядок реакции по амину переменный и зависит от рН. Так, для ЭДА при рН 10,4 $n = 1,7$, а при рН 11,4 $n = 0,6$. Вероятно, в области рН, при которых в реакционной системе возрастает концентрация ионов HO_2^- ($pK_a = 11,7$ (⁶)), последние наряду с комплексами АПВ подвергаются каталитическому разложению на полимерных комплексах. Полученные результаты предполагают следующую цепь превращений ПВ в каталитическом акте:

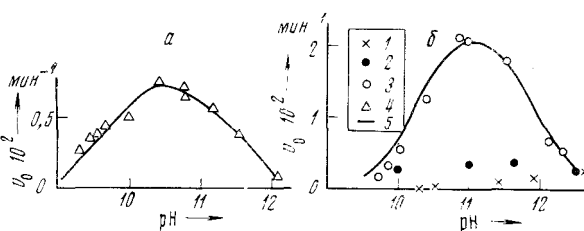
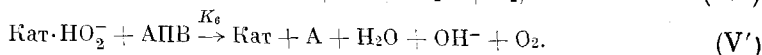
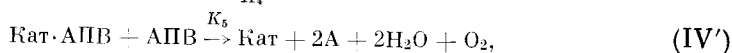


Рис. 2. Зависимость скорости разложения ПВ от рН при отсутствии аминов (1) и в присутствии БА (2), ЭДА (3) и ТЭТА (4). $T = 20^\circ$. $[ЭДА] = [ТЭТА] = [БА] = 10^{-2}$ мол/л, $[ПВ] = 10^{-1}$ мол/л, 5 — v_0 , рассчитанные из условия об участии в реакции двух молекул комплекса амин — ПВ



Участие в катализе молекул ПВ или в форме комплекса АПВ, или в виде иона HO_2^- можно установить, рассмотрев совместно реакции (I'), (II'), (IV') для случая, когда порядок реакций по амину $n = 1,7$, и реакции (I'), (III'), (V') для случая, когда порядок реакции по амину $n = 0,6$. Дифференциальные уравнения, написанные для расхода (ПВ) и промежуточных комплексов ($\text{Кат} \cdot \text{АПВ}$) и ($\text{Кат} \cdot \text{HO}_2^-$) решали, предполагая

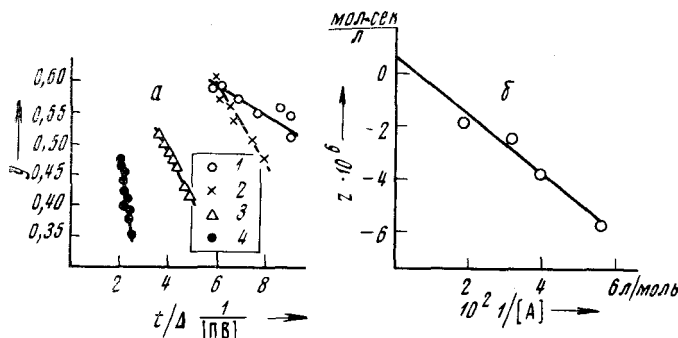


Рис. 3. а — кинетические кривые каталитического разложения ПВ на комплексах Fe(III) — ПАК в координатах уравнения (4). $T = 20^\circ$, $\text{pH} = 10,4$. Концентрации реагентов (мол/л): Fe(III) = $2 \cdot 10^{-5}$, [ПАК] = 10^{-3} , [ПВ] = 10^{-4} ; [ЭДА] = $1,5 \cdot 10^{-3}$ (1); $2,5 \cdot 10^{-3}$ (2); $3 \cdot 10^{-3}$ (3); $5 \cdot 10^{-3}$ (4); $y = \Delta \ln [\text{ПВ}] - K_{\text{III}} \Delta [\text{ПВ}] / \Delta (1/[\text{ПВ}])$; б — зависимость $z = K_{\text{III}} [\text{Кат}_0] \cdot [A_0] / \text{tg } \alpha$ от $1/[A_0]$.

стационарность по концентрациям последних и установление равновесия в реакции (I'). Для реакций (I'), (II'), (IV') дифференциальное уравнение скорости каталитического разложения ПВ имеет вид

$$-\frac{d[\text{ПВ}]}{dt} = v_0 = \frac{K_{\text{III}}^2 [\text{Кат}] D^2 [A_0]^2}{K_s/K_5 + K_{\text{III}} D [A_0]/K_{\text{кат}}}, \quad (3)$$

$$D = [\text{ПВ}_0] / (1 - K_{\text{III}} [\text{ПВ}_0]).$$

Интегрирование уравнения (3) приводит к выражению вида

$$\Delta \ln [\text{ПВ}] + K_{\text{III}} \Delta [\text{ПВ}] / \Delta (1/[\text{ПВ}]) = \frac{K_{\text{III}} [\text{Кат}_0] [A_0]^2}{K_s/K_5 + [A_0]/K_{\text{кат}}} \frac{\Delta t}{\Delta (1/[\text{ПВ}])} - \frac{1}{K_{\text{III}} (1 + [A_0] (K_1 + K_5)/K_2)}; \quad (4)$$

$[\text{Кат}]_0$ — концентрация Fe(III), связанного в комплексе с ПАК или ПМАК; $[A]_0$ — концентрация амина в форме основания, $K_s = K_2/K_1$ — константа связывания комплекса АПВ в комплекс Михаэлиса, $K_{\text{кат}} = K_1 K_5 / (K_1 + K_5)$ — каталитическая константа скорости.

На рис. 3, а приведена серия кинетических кривых, различающихся концентрацией ЭДА, которые удовлетворительно спрямляются в координатах интегрального уравнения (4). Из зависимости тангенсов углов наклона каждой полученной прямой от соответствующих им концентраций амина определены константы $K_{\text{кат}}$ и K_s * (рис. 3, б). Эти же константы найдены также из уравнения (3), трансформированного в уравнение прямой (рис. 3, б).

Рассмотрение случая, когда в разложении на катализаторе, принимают участие ион HO_2^- и комплекс АПВ (уравнения реакций (I'), (III'), (V'))

* K_s рассчитана в предположении $K_{\text{кат}} \approx K_5$.

Таблица 1

Константы разложения ПВ на полимерных комплексах

Катализатор	pH	K_s , мол/л	$K_{кат}$, л/(моль·сек)
Fe (III) — ПАК — ЭДА	10,4	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^5$
Fe (III) — ПАК — ЭДА	11,4	1,3	$1,6 \cdot 10^4$
Fe (III) — ПАК — ТЭТА	10,4	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^5$
Fe (III) — ПМАК _{0,85} изотакт — ЭДА	10,4	$8,7 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^5$
Fe (III) — ПМАК _{0,7} синдиотакт — ЭДА	10,4	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$6,6 \cdot 10^4$

Примечания. 1) Условия эксперимента: концентрации реагирующих веществ, мол/л: Fe (III) = $2 \cdot 10^{-3}$; [ПАК] = [ПМАК] = 10^{-3} — $1,5 \cdot 10^{-3}$; [ЭДА] = $3 \cdot 10^{-3}$ — $8 \cdot 10^{-3}$; [ТЭТА] = $3 \cdot 10^{-4}$ — $8 \cdot 10^{-4}$; [ПВ] = 10^{-1} ; $T = 20^\circ$. 2) $K_{кат}$ рассчитывались на один ион комплекснообразованного Fe (III). Доля центров катализа составляет 0,1—0,2 от концентрации комплексов.

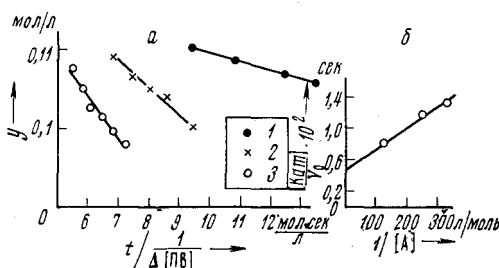
приводит к дифференциальному и интегральному уравнениям следующего вида:

$$-\frac{d[\text{ПВ}]}{dt} = v_0 = \frac{K_{III} \{K_d / ([H^+] + K_d)\} [Cat_0] [AB_0]^2 [A_0]}{K_s (1 + K_{III}) [ПВ_0] / K_6 + K_{III} [ПВ_0] [A_0] / K_{кат}}; \quad (5)$$

$$\Delta \ln [\text{ПВ}] / \Delta \left(\frac{1}{[\text{ПВ}]} \right) = \frac{\{K_d / ([H^+] + K_d)\} [Cat_0] [A_0]}{K_s / K_6 + [A_0] / K_{кат}} \frac{\Delta t}{\Delta (1/[\text{ПВ}])} - \frac{K_s}{K_s K_{III} + K_{III} \{ (K_3 + K_6) / K_3 \} [A_0]}, \quad (6)$$

где $K_s = K_4 / K_3$ — константа связывания иона HO_2^- с катализатором Fe ПАК, $K_{кат} = K_3 K_6 / (K_3 + K_6)$ — каталитическая константа скорости реакции, K_d — константа диссоциации ПВ. Кинетические кривые для различных концентраций ЭДА при pH 11,4 хорошо спрямляются в координатах

Рис. 4. а — кинетические кривые каталитического разложения ПВ на полимерных комплексах Fe(III) — ПАК в координатах уравнения (6). $T = 20^\circ$, pH = 11,4. Концентрации реагентов (мол/л): Fe(III) = $2 \cdot 10^{-5}$, [ПАК] = 10^{-3} ; [ПВ] = 10^{-1} ; ЭДА = $3 \cdot 10^{-3}$ (1), $5 \cdot 10^{-3}$ (2), $7 \cdot 10^{-3}$ (3); $y = \Delta \ln [\text{ПВ}] / (1 / \Delta [\text{ПВ}])$; б — зависимость $[Cat_0] / v_0$ от $1 / [A_0]$ (уравнение (5))



уравнения (6) (рис. 4, а). $K_{кат}$ и K_s определяли, как и в предыдущем случае, из зависимостей обратных величин $\text{tg } \alpha$ (уравнение (6)) и v_0 (уравнение (5)) от $1 / [A_0]$ (рис. 4, б). Значения констант для ряда каталитических систем представлены в табл. 1. Константа субстрата K_s , измеренная при pH 10,4 и характеризующая равновесие при взаимодействии комплекса АПВ с полимером, мало различается для катализаторов на основе ПАК и ПМАК. Связывание комплекса на катализаторе возрастает в 30 раз, когда диамин (ЭДА) заменяется тетрамином (ТЭТА). Увеличение pH, приводящее к возрастанию K_s с $7 \cdot 10^{-3}$ до 1,3, указывает на изменение механизма реакции, в котором в образовании комплекса Михаэлиса участвует ион HO_2^- , значительно слабее взаимодействующий с полимерным катализатором, чем комплекс молекулы кофактора с ПВ. В последнем случае уменьшается в 10 раз и $K_{кат}$.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
5 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Г. Капанчац, В. С. Пшежецкий, В. А. Кабанов, ДАН, **190**, 853 (1970). ² А. Г. Капанчац, А. Э. Вительс и др., Высокомолек. соед., **12**, 806 (1970). ³ P. Jones, A. Suggett, Biochem. J., **108**, 833 (1968). ⁴ J. A. Pople, G. A. Segal, J. Chem. Phys., **43**, 136 (1965). ⁵ P. Jones, P. G. Perkins, Nature, **215**, 129 (1967). ⁶ В. А. Каргин, ЖНХ, **183**, 77 (1929).