

С. Д. ВАРФОЛОМЕЕВ, С. В. ЗАЙЦЕВ, Т. Е. ВАСИЛЬЕВА,  
член-корреспондент АН СССР И. В. БЕРЕЗИН

### СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ. ФОТОИНИЦИИРОВАНИЕ ПЕРОКСИДАЗНОЙ АКТИВНОСТИ ИОНОВ КОБАЛЬТА

В соответствии с законом фотохимической эквивалентности Штарка — Эйнштейна, который ограничивает первичные изменения, вызываемые светом в химической системе, каждый поглощенный квант света может активировать только одну молекулу вещества. В силу этого квантовые выходы первичных фотохимических реакций ограничены единицей. В целом ряде случаев с теоретической и практической точек зрения большой интерес представляют системы, в которых квантовый выход продуктов реакции существенно превышает единицу. В подобного рода системах небольшие индуцируемые светом первичные химические изменения могут быть усилены за счет сопряженного «темнового» химического процесса. В настоящее время известны два класса реакций, приводящих к образованию продуктов с чрезвычайно высокими эффективными квантовыми выходами.

1. Первичной фотохимической стадией, инициируемой светом цепной реакции, является «зарождение» реакционноспособных промежуточных радикалов. «Темновая» стадия продолжения цепи приводит к образованию молекул продукта реакции, существование превышающих количество образовавшихся под действием света свободных радикалов. Эффективные квантовые выходы продуктов реакции достигают значений  $10^2$ — $10^6$ . Существующие ограничения квантового выхода определяются а) процессами «гибели» лабильных промежуточных радикалов (обрыв цепи); б) расходом реагентов (истощение системы).

2. В работах (2-4) развит иной подход к созданию высокочувствительных химических систем. Этот подход основан на «зарождении» под действием света веществ, способных эффективно катализировать сопряженную каталитическую реакцию. В качестве характеристики эффективности фотоинициированной каталитической реакции можно использовать величину квантового выхода образования продуктов каталитической реакции. Связь фотохимических и каталитических свойств системы иллюстрируется соотношением (3)

$$\gamma = \varphi k_{\text{кат}} t, \quad (1)$$

где  $\gamma$  — эффективный квантовый выход образования продуктов реакции,  $\varphi$  — квантовый выход образования катализатора,  $k_{\text{кат}}$  — константа скорости лимитирующей стадии «темнового» каталитического процесса,  $t$  — время протекания темновой стадии. (Формула (1) справедлива при следующих ограниченных условиях: а) время облучения системы много меньше времени протекания каталитической реакции, б) расходом реагентов каталитической реакции за время  $t$  можно пренебречь, в) концентрация фотообразовавшегося катализатора линейно зависит от поглощенной дозы света.)

Впервые фотоинициированная каталитическая реакция была осуществлена при использовании биологических катализаторов (ферментов) (2-4). Для большинства ферментативных реакций величина  $k_{\text{кат}}$  лежит в диапазоне  $10^2$ — $10^3$  сек<sup>-1</sup>. В соответствии с этим при использовании эффективного первичного фотохимического процесса образования катализатора ( $\varphi \sim 1$ ) можно ожидать, что достижимыми являются значения квантового выхода  $10^2$ — $10^3$  за секунду протекания сопряженной каталитической реакции. Этот результат был экспериментально получен при инициировании светом

каталитической активности протеолитического фермента  $\alpha$ -химотрипсина. «Зарождение» активности катализатора осуществляли цис-транс-изомеризацией циннамоильной группы в активном центре фермента (<sup>2</sup>, <sup>3</sup>). Важно отметить следующую особенность фотоиницированных каталитических реакций. В отличие от фотоиницированных цепных реакций, в случае каталитических реакций отсутствуют процессы обрыва цепи. В силу этого эффективный квантовый выход фотоиницированной каталитической реакции в условиях, когда расходом реагентов каталитического превращения можно пренебречь, определяется лишь временем протекания сопряженного процесса и принципиально может быть сколь угодно велик. Практические ограничения квантового выхода связаны лишь с расходом реагентов каталитической стадии.

Настоящее исследование предпринято с целью применения предлагаемого подхода

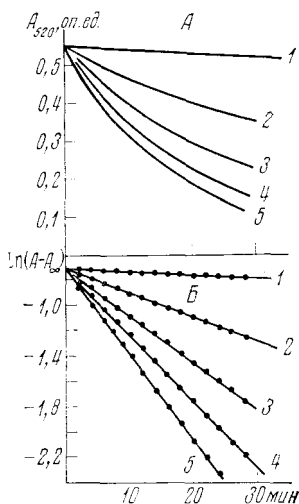


Рис. 1

Рис. 1. А — кинетические кривые окисления ализарина-S перекисью водорода при различных временах освещения комплексной соли  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2](\text{NO}_3)_2$ . Времена освещения: 1 — 0 мин., 2 — 1 мин., 3 — 3 мин., 4 — 7 мин., 5 — 19 мин. Условия проведения реакции окисления:  $[\text{H}_2\text{O}_2]=0,01 \text{ M}$ ,  $[\text{ализарина-S}]=1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ,  $\text{pH } 7,5$ ,  $[\text{Na}_2\text{HPO}_4]=0,05 \text{ M}$ ,  $[\text{KCl}]=0,05 \text{ M}$  при  $28,5^\circ \text{C}$ . Б — спрямление кинетических кривых в полулогарифмических координатах

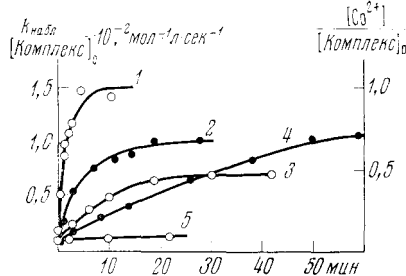


Рис. 2

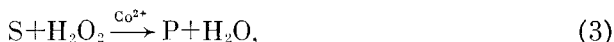
Рис. 2. Кинетические кривые фотолиза комплексов  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{J}^{2+}$  (1) (405 нм),  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2^{2+}$  (2) (365 нм),  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{2+}$  (3) (365 нм),  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2^{2+}$  (4) (405 нм),  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{2+}$  (5) (405 нм). Концентрации освещаемых комплексов равны  $4,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ . Значения  $k_{\text{набл}}$  определяли в соответствии с данными, представленными на рис. 1, концентрацию фотообразовавшегося  $\text{Co}^{2+}$  определяли при использовании калибровочной зависимости скорости реакции окисления от концентрации добавляемого хлорида кобальта

к каталитическим реакциям неферментативной природы. Представляет интерес принципиальная возможность осуществления такого рода процесса, а также выяснение характеристик эффективности химического усиления светового сигнала за счет сопряженной каталитической реакции в неферментативных системах.

В химии известен широкий класс реакций с участием катализаторов-ионов металлов (<sup>6</sup>, <sup>7</sup>). Это прежде всего окислительно-восстановительные реакции органических соединений, катализируемые ионами Fe, Mn, Co, Cr. Для «зарождения» светом ионов-катализаторов этого класса каталитических реакций мы предлагаем использовать реакции фотолиза каталитически неактивных светочувствительных комплексных солей металлов. В случае, если фотолиз комплекса приводит к образованию иона-катализатора, можно ожидать иницирования светом сопряженной каталитической реакции. В настоящей работе этот подход анализируется на примере иницирования светом пероксидазной активности ионов кобальта. Принципиальная схема осуществленного процесса представлена уравнениями (2), (3)



где  $X = Br^-$ ,  $J^-$ ,  $NO_2^-$ ;



S — производные  $\alpha, \beta$ -диоксibenзола.

Реакция (3) катализируется ионами кобальта и не катализируется комплексными соединениями, поскольку комплексообразование иона с лигандами приводит к потере им каталитической активности. Так, реакция окисления ализарина-S перекисью водорода ингибируется этилендиаминтетрауксусной кислотой. Нами было показано, что используемые ацидопентааммиакаты кобальта каталитически неактивны в реакции (3) (или обладают активностью существенно меньшей по сравнению с

Таблица 1

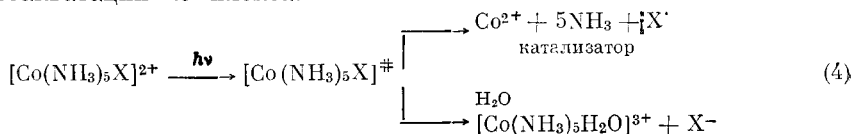
Комплексный ион	$\lambda$ , нм	$\Phi$	$\epsilon$ , мол $^{-1}$ ·л·см $^{-1}$	Степень фотовосстановления, %
$[Co(NH_3)_5J]^{2+}$	405	0,89	1480	100
$[Co(NH_3)_5NO_2]^{2+}$	405	0,3	70	70
	365	0,18	390	70
$[Co(NH_3)_5Br]^{2+}$	405	0	35	0
	365	0,16	145	48

активностью гидратированного иона  $Co^{2+}$ ). В условиях проведения каталитической реакции равновесные концентрации свободного иона-катализатора пренебрежимо малы (например, константа нестойкости комплекса  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$  равна  $10^{-36}$ ). С другой стороны, использованные комплексные соединения достаточно стабильны кинетически. Было найдено, что в условиях проведения каталитической реакции (3) (рН 10,5,  $[H_2O_2] = 0,2 M$ ) не происходит заметного разрушения комплексных соединений с образованием каталитически активных ионов.

Фотохимическая стадия «зарождения» катализатора. В предварительном опыте было показано, что скорость каталитического окисления ализарина-S перекисью водорода линейно зависит от концентрации вводимого в раствор иона  $Co^{2+}$  в диапазоне концентрации  $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4} M$ . Это позволяет по скорости каталитической реакции определять концентрацию иона-катализатора ( $\epsilon$ ). С помощью кинетического метода нами был исследован процесс фотоллиза ацидопентааммиакатов кобальта. Для этой цели растворы комплексных солей облучали монохроматическим светом в у.-ф. и видимой области, аликвотную часть облученного раствора вносили в спектрофотометрическую кювету, содержащую при рН 7,5 ализарин-S и перекись водорода. (Скорость реакции окисления ализарина-S перекисью водорода в присутствии ионов кобальта существенно зависит от рН среды. Исследование фотоллиза ацидопентааммиакатов кобальта кинетическим методом проводили не в рН-оптimumе реакции рН 10,5, а при 7,5, поскольку в этих условиях можно практически пренебречь «фоновой» реакцией спонтанного окисления красителя.) На рис. 1 представлены кинетические кривые обесцвечивания красителя при разных дозах предварительной экспозиции раствора. Кинетические кривые обесцвечивания описываются в условиях опыта экспоненциальным уравнением реакции первого порядка, найденные значения  $k_{набл}$  увеличиваются с увеличением дозы света, поглощенной комплексом. Зависимости наблюдаемой константы скорости обесцвечивания красителя от времени предварительной экспозиции комплексного соединения для использованных в работе комплексов даны на рис. 2.

Результаты, представленные на рис. 2, позволяют сделать некоторые выводы о механизме фотохимической реакции образования катализатора. а) По начальной скорости фотоллиза комплексных соединений были определены квантовые выходы образования катализатора. Найденные значения квантовых выходов приведены в табл. 1. Как видно из этой таблицы, квантовые выходы образования катализатора весьма высоки и убывают с увеличением электроотрицательности лиганда X. Это согласуется с тем, что

фотолиз  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ , приводящий к образованию катализатора, действительно протекает по механизму внутримолекулярного переноса электрона<sup>(9)</sup>. б) Из рис. 2 видно (см. также табл. 1), что фотолиз только одного исследуемого комплекса  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{J}]^{2+}$  полностью приводит к образованию иона  $\text{Co}^{2+}$  (отношение  $[\text{Co}^{2+}]/[\text{Комплекс}]_0$  при полном фотолизе соединения равно 1). Этот факт показывает, что наряду с процессом образования катализатора в случае комплексов  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$  протекают параллельные фотохимические реакции. Можно думать, в соответствии с литературными данными<sup>(9)</sup>, что параллельной реакцией, приводящей к образованию каталитически неактивного соединения, является процесс фотоакватации комплекса:



Характеристики фотоиницированной пероксидазной активности кобальта. Чувствительность к свету фотоиницированных каталитических реакций определяется квантовой эффективностью первичного фотохимического процесса (2), кинетическими характеристиками темновой стадии (3). Найденные значения квантовых выходов образования иона-катализатора показывают (табл. 1), что в оптимальных условиях квантовый выход первой стадии реакции близок к предельно возможному значению. С точки зрения эффективности темновой стадии усиления первичного светового воздействия, представляет интерес сравнение обсуждаемой системы с разработанными нами ранее фотоиницированными ферментативными реакциями. При исследовании зависимости скорости реакции от концентрации реагентов было найдено, что начальная скорость окисления ализарина-S перекисью водорода, описывается следующим уравнением (рН 7,5)

$$v = \frac{k_{\text{кат}}[\text{S}]_0[\text{H}_2\text{O}_2]_0[\text{Co}]_0}{\alpha + [\text{S}]_0(\beta + [\text{H}_2\text{O}_2]_0)} \quad (5)$$

(Физический смысл констант  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $k_{\text{кат}}$ , а также интерпретация этих параметров с точки зрения сопоставления с механизмом реакции представляет самостоятельный интерес и требует специального рассмотрения.) Проведенная оценка величины  $k_{\text{кат}}$  в условиях максимально эффективного катализа (рН 10,5, насыщающая концентрация перекиси водорода, т. е.  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 \gg \beta$ ,  $[\text{S}]_0 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]_0 \gg \alpha$ ) дает значение  $\sim 2000 \text{ сек}^{-1}$ . По аналогии с фотоиницированной ферментативной реакцией, эффективность усиления светового воздействия данной системой можно иллюстрировать величиной квантового выхода продуктов реакции за секунду протекания темнового процесса. Согласно уравнению (1), величина  $\gamma$  в оптимальных условиях проведения каталитической реакции равна  $2000 \text{ сек}^{-1}$ , т. е. на каждый поглощенный квант света за секунду протекания сопряженной реакции (3) образуется  $\sim 2000$  молекул продуктов реакции. Таким образом, фотоиницированная реакция пероксидазной активности ионов кобальта по эффективности «усиления» светового воздействия соизмерима с известными ранее фотоиницированными ферментативными реакциями.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
30 VII 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Дж. Калверт, Дж. Питтс, Фотохимия, М., 1968. <sup>2</sup> И. В. Березин, С. Д. Варфоломеев, К. Маргинек, ДАН, т. 193, 932 (1970). <sup>3</sup> S. D. Varfolomejev, A. M. Klivanov et al., FEBS Letters, v. 15, 118 (1971). <sup>4</sup> С. Д. Варфоломеев, А. М. Клубанов и др., ДАН, т. 203, 616 (1972). <sup>5</sup> M. Eigen, G. G. Hammes, Adv. Enzymol., v. 25, 1 (1963). <sup>6</sup> К. Б. Яцимирский, Кинетические методы анализа, М., 1967. <sup>7</sup> Ф. Басоло, Р. Пирсон, Механизмы неорганических реакций, М., 1971. <sup>8</sup> К. Б. Яцимирский, В. Д. Васильев, Константы нестойкости комплексных соединений, Изд. АН СССР, 1959. <sup>9</sup> A. W. Adamson, W. L. Waltz et al., Chem. Rev., v. 68, 541 (1968).