

Ю. И. ХАРКАЦ, А. Г. ВОЛКОВ, Л. И. БОГУСЛАВСКИЙ

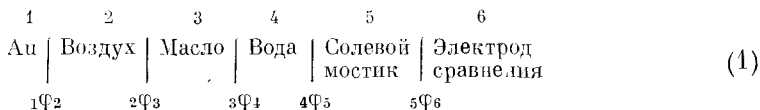
**О ВОЗМОЖНОСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ
КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА
ЧЕРЕЗ ГРАНИЦУ РАЗДЕЛА ФАЗ ВОДА/МАСЛО
МЕТОДОМ ВИБРИРУЮЩЕГО КОНДЕНСАТОРА**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинским 22 XI 1974)

Кинетические закономерности протекания электрохимических реакций на границе раздела раствор электролита/жидкий металл изучены достаточно полно (^{1, 2}). Цель данной работы — изучение электрохимических реакций с переносом заряда на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей (или, сокращенно, вода/масло), которая также представляет значительный интерес для биологии, поскольку граница раздела вода/масло является моделью биомембраны.

Одно из важнейших свойств мембран — их высокая каталитическая активность, обусловленная ферментами, некоторые из которых вмонтированы в мембраны, другие прикреплены к их поверхности. Ряд ферментативных реакций идет на самой границе раздела вода/мембрана, в результате чего происходит превращение химической (или световой энергии) в электрическую (³).

Рассмотрим электрическую цепь.



С помощью вибрирующего золотого электрода (⁴) можно измерить вольт-потенциал в цепи 1, который складывается из суммы гальвани-потенциалов $\varphi = \varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_6$. При постоянстве всех скачков потенциала кроме исследуемого можно наблюдать изменения φ отпести за счет изменения φ_4 . Если обе несмешивающиеся жидкости — растворы электролитов с концентрацией ионов, обеспечивающей формирование двойного электрического слоя в пределах каждой из фаз, то $\Delta_3\varphi_4$ является изменением потенциала распределения φ_p (⁵). Если одна из фаз представляет собой жидкий диэлектрик, то $\Delta_3\varphi_4$ может быть истолковано как изменение адсорбционного потенциала (⁶).

На границе раздела вода/масло может протекать электрохимическая реакция с переносом заряженных частиц, например A^+ , через межфазную границу. Пусть до начала протекания реакции положительные частицы сорта A^+ распределены между водой и маслом так, что устанавливается некоторый скачок межфазного потенциала (рис. 1, 1). Здесь за точку отсчета принято значение потенциала в водной среде. При переносе A^+ из воды в фазу масла вследствие протекания электрохимической реакции на межфазной границе неводная фаза становится более положительной и распределение потенциала будет иметь вид кривой 2 на рис. 1. В стационарном процессе токи \bar{I}_M и \bar{I}_B равны между собой и поэтому суммарный перенос заряда через межфазную границу равен нулю. При протекании реакции, которая меняет концентрацию заряженных частиц в неводной

фазе, должно наблюдаться изменение скачка потенциала на величину η , определяемую так же, как перенапряжение в электрохимической кинетике (7)

$$\eta = \varphi_{M} - \varphi_{M}^{eq}, \quad (2)$$

где индекс eq означает равновесие, а индексы m и v означают принадлежность к фазе масла или воды.

Скорость электрохимической реакции с переносом заряда характеризуется током реакции I , поэтому мы можем использовать кинетические

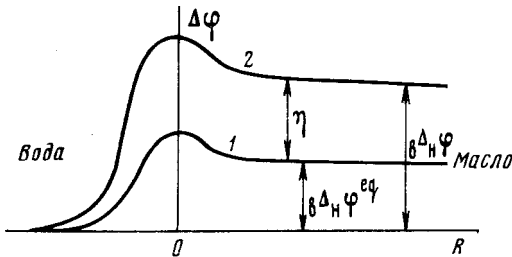


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость скачка потенциала на границе раздела масло/вода от расстояния. 1 — в отсутствие реакции, 2 — при переносе заряда

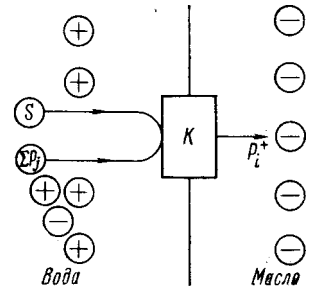
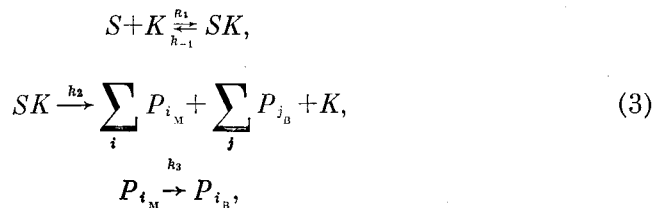


Рис. 2

Рис. 2. Упрощенная схема работы катализатора на границе раздела двух фаз

закономерности, полученные для обычных химических реакций, заменив скорость каталитической реакции с переносом заряда на I/zF , где z — заряд, а F — число Фарадея.

Наиболее простой механизм каталитической реакции с переносом заряда через межфазную границу в присутствии катализатора K можно записать так



где S — субстрат, P_i и P_j — продукты реакции.

Настоящая схема учитывает два возможных механизма переноса заряда — из масла в воду — непосредственный переход продуктов P_i из масла в воду или с помощью переносчиков — молекул акцептора, если диффузия молекул-переносчиков из воды в масло не будет ограничивать скорость процесса. Для заданной последовательности реакций вид кинетического уравнения зависит от природы лимитирующей стадии. Для случая, когда замедленным оказывается распад промежуточного продукта SK (или, другими словами, замедленной является стадия переноса заряда) скорость накопления продукта определяется следующим выражением

$$\frac{d[P_{i_M}]}{dt} = -k_3[P_{i_M}] + k_2[SK]. \quad (4)$$

Рассматривая процессы накопления и разложения SK по схеме (3), получим

$$\frac{d[KS]}{dt} = k_1[K][S] - k_{-1}[KS] - k_2[KS], \quad (5)$$

где концентрации реагентов связаны уравнениями материального баланса

$$[K] = [K]_{\text{н}} - [KS], \quad [S] = [S]_{\text{н}} - [KS]. \quad (6)$$

Для стационарного состояния, устанавливающегося после начала реакции,

$$\frac{d[KS]}{dt} = 0. \quad (7)$$

Учитывая, что

$$[S] = [S]_{\text{н}} - [KS] \approx [S]_{\text{н}}, \quad (8)$$

из (5,7) получим

$$[KS] = \frac{k_1[K]_{\text{н}}[S]_{\text{н}}}{k_{-1} + k_2 + k_1[S]_{\text{н}}}. \quad (9)$$

В рассматриваемом случае начальная стационарная скорость реакции равна

$$\frac{I_{\text{н}}}{zF} = k_2[SK] = \frac{k_2[K]_{\text{н}}[S]_{\text{н}}}{K_{\text{м}} + [S]_{\text{н}}}, \quad (10)$$

где $K_{\text{м}} = (k_{-1} + k_2)/k_1$.

На рис. 2 представлена схема работы катализатора, адсорбированного на границе раздела фаз и переносящего заряженные частицы через эту границу. Механизм работы такого типа катализаторов на примере растворимой митохондриальной АТФазы был получен нами экспериментально ранее в работе (8). Было показано, что вследствие переноса протона из воды в октан АТФазой вольта-потенциал смещается в положительную сторону на 1,5 в*. Подобный эффект может быть объяснен тем, что при переносе ферментом протонов через межфазную границу изменяется заряд плотной части двойного электрического слоя в октано, образованного акцепторами протона, например, 2,4-динитрофенолом.

По формуле плоского конденсатора

$$\eta = zF \frac{1}{C} [P_{i_{\text{м}}}], \quad (11)$$

где C — интегральная емкость двойного электрического слоя.

Из (4) получим

$$\frac{k_2}{k_3} [SK] = [P_{i_{\text{м}}}], \quad (12)$$

Из (11, 12) следует, что

$$\eta = \frac{zF k_2 [SK]}{C k_3} = \frac{I_{\text{н}}}{C k_3}. \quad (13)$$

Следовательно, в стационарном процессе η пропорционально скорости ферментативной реакции v и скорости переноса заряда через межфазную границу, что и наблюдалось нами ранее экспериментально в работе (8), где было показано, что $\eta = kv$.

Таким образом, используя метод вибрирующего конденсатора при протекании каталитической реакции переноса зарядов через межфазную границу раздела масло/вода можно простым образом получить информацию и рассчитать кинетику процесса с помощью уравнения Михаэлиса с соответствующей заменой переменных, как это сделано на рис. 3 с помощью уравнения (10).

Величины $K_{\text{м}}$ и η_{max} удобно находить графически при экстраполяции

* Высокое положительное зарядное октана, наблюдавшееся в работе (8), по-видимому, требует специального предположения о природе комплекса акцептора с протоном, который должен представлять собой положительно заряженную частицу.

экспериментальных данных. Действительно, уравнение (10) можно представить также в виде

$$\frac{1}{\eta} = \frac{K_M}{\eta_{\max}} \frac{1}{[S]_{II}} + \frac{1}{\eta_{\max}} \quad (14)$$

На рис. 3 представлен график уравнения (14), откуда можно определить константу Михаэлиса и η_{\max} . На рис. 4 представлена экспериментальная зависимость обратной величины скачка потенциала от обратной концентрации субстрата АТФ — Mg при работе митохондриальной АТФазы

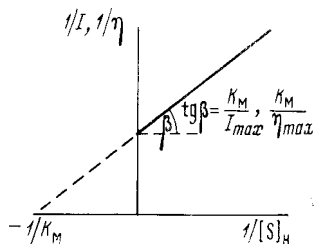


Рис. 3

Рис. 3. Графическое определение константы Михаэлиса из электрохимических данных

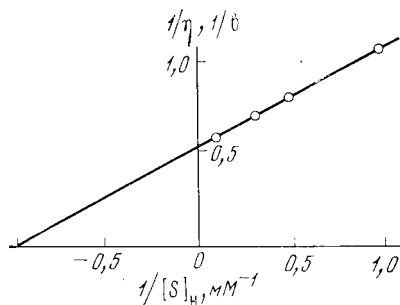


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость обратной величины вольта-потенциала от обратной концентрации субстрата АТФ — Mg. Состав реакционной смеси: 10^{-8} M растворимая митохондриальная АТФаза, 1 mM 2,4-динитрофенол, 50 mM трис-HCl, pH 7,7

на границе раздела вода/октап. Скачок потенциала η представляет собой изменение вольта-потенциала в цепи (1), измеренное методом вибрирующего конденсатора и отложенное относительно фона. Фоном считался раствор такого состава, который не содержал одного из компонентов, необходимых для протекания ферментативной реакции. Константа Михаэлиса, полученная экстраполяцией ($1/\eta$, $1/[S]_{II}$) кривой, равна 1 mM и совпадает с K_M , полученной методом рН-метрии⁽⁸⁾. Поскольку, как следует из экспериментальных данных⁽⁵⁾, катализатор способен переносить заряженные частицы из одной фазы в другую только, если он находится на межфазной границе, то в уравнения (5, 6 и 10) входит не объемная концентрация катализатора, а поверхностная.

Использование метода вибрирующего конденсатора открывает новые возможности для изучения кинетики каталитических реакций на границе раздела масло/вода, протекающих с переносом заряда через межфазную границу и более полного изучения электрохимических реакций, протекающих на биомембранах.

Авторы выражают благодарность академику А. Н. Фрумкину, член-корреспонденту АН СССР В. П. Скулачеву, Р. Р. Догонадзе, И. А. Козлову и С. Т. Метельскому за обсуждение данной работы и критические замечания.

Институт электрохимии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
22 XI 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. N. Frumkin, In: Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, N. Y.—London, v. 1, 1961, p. 65; v. 3, 1963, p. 287. ² L. I. Kristalik, Ibid., v. 7, 1970, p. 283. ³ В. П. Скулачев, Усп. совр. биол., т. 77, 125 (1974). ⁴ А. Н. Фрумкин, Л. И. Богуславский, М. И. Гугешавили, ДАН, т. 198, 1452 (1971). ⁵ А. Н. Фрумкин, Электрокапиллярные исследования и электродные потенциалы, Одесса, 1919. ⁶ I. I. Davies, E. K. Rideal, Interfacial Phenomena, N. Y., 1963. ⁷ C. Gavach, P. Seta, F. Henry, Bioelectrochemistry and Bioenergetics, v. 1, 1973, p. 289. ⁸ Л. И. Богуславский, А. Г. Волков и др., ДАН, т. 218, 963 (1974).