

УДК 541.128

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик Н. Н. СЕМЕНОВ, А. Е. ШИЛОВ, Г. И. ЛИХТЕНШТЕЙН

МНОГОЭЛЕКТРОННЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ХИМИИ И БИОЛОГИИ

Огромная каталитическая активность ферментов в значительной степени связана с их способностью осуществлять синхронный (концертный) механизм реакции с одновременным образованием и разрывом нескольких связей^(1, 2). В случае окислительно-восстановительных реакций такое коллективное воздействие на субстрат может происходить как его многоэлектронное окисление или восстановление, чему часто способствует присутствие в молекуле фермента нескольких атомов переходных металлов. Мы находим все больше примеров и неферментативных реакций такого типа. Естественно, в данном случае речь не идет об одновременном и полном переносе нескольких электронов от донора к несвязанному с ним акцептору, что, очевидно, невероятно. Многоэлектронный процесс возможен как перестройка связей в промежуточном комплексе (обычно включающем несколько ионов металлов) с изменением их степени ковалентности. Надо отметить, что и такие процессы требуют некоторой предварительной ориентации атомов и синхронизации реагирующих групп и поэтому не являются слишком распространенными. Тем не менее они созданы природой для выполнения чрезвычайно важных функций и заслуживают специального рассмотрения.

Прежде чем рассмотреть примеры подобных реакций необходимо уяснить, почему многоэлектронный процесс обычно требует меньшей затраты энергии, когда он происходит в одну стадию. В многоэлектронном процессе, происходящем в ряде последовательных одноэлектронных стадий, свободная энергия, приходящаяся на один электрон, очевидно, не может быть совершенно равномерно распределена по стадиям. В общем случае энергетические потребности для разных стадий будут различными. Естественно, потребуются окислитель или восстановитель, по силе соответствующий самой «трудной» стадии. В более «легких» стадиях избыточная энергия будет превращаться в тепло. Если же многоэлектронный процесс происходит в один акт, то сила окислителя (или восстановителя) (выраженная, например, окислительно-восстановительным потенциалом) будем соответствовать той средней величине, которая приходится на один электрон, т. е. энергия может тратиться наиболее экономно.

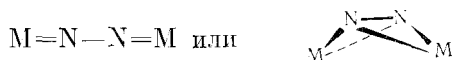
Активный центр при этом предпочтительно должен содержать несколько ионов переходных металлов. Именно такой центр энергетически наиболее легко может выполнять функции как одноэлектронного, так и многоэлектронного окислителя или восстановителя, т. е. быть своеобразным переключателем одноэлектронного механизма на многоэлектронный. Отметим, что переход от одно- к двухэлектронным реакциям можно рассматривать как первый шаг к коллективным и более энергетически выгодным процессам⁽³⁾. В работе⁽⁴⁾ уже обращалось внимание на то, что участие в ферменте нескольких ионов металлов облегчает такой переход.

В качестве примера многоэлектронного процесса рассмотрим ферментативное и неферментативное восстановление азота, где целесообразность многоэлектронного процесса выражена наиболее ярко (табл. 1). Фермент нитрогеназа, катализирующий восстановление азота в некоторых бактери-

ях и водорослях, содержит несколько атомов железа и два атома молибдена (^{6, 7}). Изучение их взаимного расположения показало, что атомы этих металлов группируются в кластеры (^{7, 8}). При этом цепочки атомов металла в железосодержащих кластерах осуществляет акцептирование электрона от донора, перенос его в глубь белковой глобулы, «записание и хранение» электронов (в виде восстановленных ионов железа) и, наконец, многоэлектронное восстановление азота через посредство двух атомов молибдена, образующих с азотом биядерный комплекс.

Аналогичный механизм реализован в открытых недавно неферментативных системах, восстанавливающих азот до гидразина и аммиака в протонных средах (⁹). Активация азота происходит здесь, по-видимому, также в биядерном комплексе, содержащем два атома молибдена (или ванадия), а источниками электронов являются расположенные рядом ионы $Ti(III)$, $Cr(II)$ или $V(II)$, находящиеся в составе соответствующих гидроокисей.

При этом «многоэлектронное восстановление» может происходить уже на стадии образования комплекса с молекулой N_2 , который может быть близок к производному гидразина



Восстановительному процессу и понижению кратности связи $N-N$ может способствовать протонизация молекулы азота в комплексе или образование водородной связи с растворителем.

Дальнейшее превращение активированной молекулы азота в свободный гидразин может происходить в ряд последовательных стадий гидролитического типа, не имеющих собственно окислительно-восстановительного характера. Не исключено, что в биологических системах непосредственно в комплексе происходит и разрыв одинарной связи $N-N$, т. е. имеет место наиболее выгодное шестиэлектронное восстановление.

В случае ацетилена двухэлектронное восстановление $C_2H_2 \rightarrow C_2H_4$ требует наименьшей энергии (табл. 1). Однако и здесь также возможно «многоэлектронное восстановление» C_2H_2 на стадии образования комплекса, как это, например, следует из рассмотрения и.-к. спектров биядерного комплекса с $Cr(II)$, в котором по кратности $C-C$ -связь приближается к одинарной (¹¹). При дальнейших реакциях присоединения протона возникает возможность выхода свободного этилена при распаде фрагмента $M-CH_2-CH_2-M$ (т. е. по существу происходит обратное окисление).

Этим объясняется, очевидно, образование этилена (а не этана) в реакции ацетилена с участием нитрогеназы, а также при восстановлении ацетилена до этилена солями $Cr(II)$ (¹²). Однако в некоторых других химических системах, в которых участвуют комплексы молибдена и ванадия, параллельно с этиленом образуется этан, причем показано, что источником этана не является свободный этилен (^{13, 14}). Очевидно, комплекс с этиленом, образовавшимся из C_2H_2 , достаточно стабилен, чтобы произошел его дальнейший переход в этан без выхода C_2H_4 из координационной сферы. К такого типа многоэлектронному восстановлению как на ферменте, так и в чисто химических системах, по-видимому, способны и другие соединения, содержащие тройные связи: нитриды, азиды и др.

Для молекулярного кислорода одно- и двухэлектронное восстановление требует далеко не такого сильного восстановителя, как для азота, в связи с чем такие реакции широко распространены.

Однако ряд оксидов, использующих в качестве окислителя молекулярный кислород, превращают молекулу кислорода непосредственно в воду, очевидно, по четырехэлектронному механизму. Такие оксидазы (лактазы, аскорбат оксидаза, церулоплазмин) содержат в своем составе по 4—8 атомов меди, расположенных на близком расстоянии друг от друга (¹⁵). Молекула субстрата передает по одному электрону ионам $Cu(II)$,

Таблица 1

Суб-страт	Продукты восстановления и их стандартные окислительно-восстановительные потенциалы (рН 7) (по табличным данным)			
	1e	2e	4e	6e
N ₂	-3,6 ⁽⁵⁾	-1,5 ⁽⁵⁾	-0,7	0,15
O ₂	-0,45	+0,27	0,82	
C ₂ H ₂	-1,0	+0,3	+0,2	+0,1

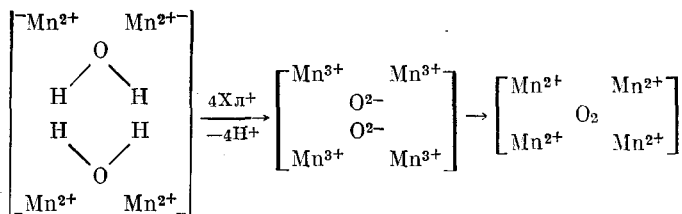
превращая их поочередно в Cu(I). Совместное действие четырех ионов Cu(I) переводит затем O₂ в две молекулы воды без промежуточного образования O₂⁻ (HO₂⁻) или O₂²⁻ (H₂O₂). При этом ионы меди проявляют разные функции. Два из них образуют, по-видимому, промежуточный комплекс с O₂, а два других участвуют в переносе электронов.

Аналогия с описанным выше механизмом восстановления азота очевидна.

Обратные реакции образования азота или кислорода окислением соответственно аммиака (а также гидразина) или воды, если они происходят по многоэлектронному механизму, обладают теми же преимуществами (возможность использования более слабого окислителя) по сравнению с одно- или двухэлектронными реакциями.

Можно полагать, что такой механизм имеет место, например, в некоторых случаях ферментативной денитрификации.

Мы считаем очень вероятным, что образование кислорода в растительном фотосинтезе, где непроизводительные затраты энергии особенно нежелательны, также происходит по четырехэлектронному механизму. Действительно, одно- или двухэлектронное окисление воды требует окислителя с потенциалом +2,7 и +1,35 в (рН 7). Для образования молекулы кислорода требуется окислитель с потенциалом всего 0,8 в. Оценка, проведенная в работе (16), показывает, что при фотопереносе электрона в фотосистеме II растений потенциал окисленного хлорофилла составляет +0,7 ÷ +0,9 в. В таком случае фотосистема II должна содержать «переключающее устройство» позволяющее перейти от одноэлектронного акта при фотопереносе к четырехэлектронному процессу при окислении воды. Поскольку в настоящее время имеются сведения о содержании в фотосистеме II растений целой группы ионов марганца (8) и потенциал перехода Mn²⁺ → Mn³⁺ + +С составляет +1,1 в, представляется вероятным следующий механизм фотоокисления воды окисленной формой хлорофилла:



При возрастании степени окисления марганца в комплексах усиливаются их кислотные свойства, что облегчает необходимую для реакции последовательную депротонизацию молекул воды.

Можно представить также альтернативный четырехэлектронный механизм с участием двух атомов Mn⁴⁺ (образующихся при диспропорционировании 4Mn³⁺), в результате которого степень окисления каждого иона марганца при окислении воды уменьшается на две единицы. Предложенный в работе (17) двухэлектронный механизм окисления воды до перекиси водорода представляется менее вероятным с энергетической точки зрения. Изложенные выше соображения, очевидно, должны учитываться при попытках построения чисто химических систем, моделирующих фотосинтез.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
14 I 1975

- ¹ D. E. Koshland, K. E. Neet, Ann. Rev. Biochem., v. 37, 359 (1968).
- ² В. Дженкс, Катализ в химии и энзимологии, М., «Мир», 1972.
- ³ С. Н. Зеленин, М. Л. Хидекель, Усп. хим., 39, 209 (1971).
- ⁴ Ж. П. Качанова, Ю. М. Азизов, А. П. Пурмаль, В сб.: Проблемы кинетики и катализа. XIII Комплексообразование в катализе, М., «Наука», 1968.
- ⁵ Г. И. Лихтенштейн, А. Е. Шилов, ЖФХ, т. 44, 849 (1970).
- ⁶ R. W. F. Hardy, R. C. Burns, Ann. Rev. Biochem., v. 37, 671 (1968).
- ⁷ А. Е. Шилов, Г. И. Лихтенштейн, Изв. АН СССР, сер. биол., № 4, 518 (1971).
- ⁸ Г. И. Лихтенштейн, Л. А. Левченко и др., ДАН, т. 213, 1442 (1973).
- ⁹ А. Е. Шилов, Усп. хим. т. 43, 863 (1974).
- ¹⁰ Н. Т. Денисов, Н. И. Шувалова, А. Е. Шилов, Кинетика и катализ, т. 14, 1325 (1973).
- ¹¹ Ю. Г. Бородько, И. Н. Ивлева и др. ЖФХ, т. 47, 1374 (1973).
- ¹² Н. Т. Денисов, О. Н. Ефимов и др., Теоретич. и эксп. хим., т. 1, 762 (1965).
- ¹³ G. N. Schrauzer, G. Schlesinger, P. A. Dostepu, J. Am. Chem. Soc., v. 94, 3604 (1972).
- ¹⁴ А. Г. Овчаренко, А. Е. Шилов, Л. А. Никонова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 534.
- ¹⁵ R. Malkin, B. G. Malmstrom, Adv. Enzymol., v. 33, 177 (1970).
- ¹⁶ В. М. Кутюрин, В сб.: Современные проблемы фотосинтеза, М., Изд-во МГУ, 1973, стр. 138.
- ¹⁷ M. Calvin, Science, v. 184, 375 (1974).