

А. В. САВИЦКИЙ, В. И. НЕЛЮБИН, А. Ф. МИРОНОВ

КООПЕРАТИВНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ Co(II)-ЭТИОПОРФИРИНА II КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА

(Представлено академиком Г. А. Разуваевым 14 II 1975)

В последнее время широко проводятся исследования порфириновых комплексов кобальта в качестве простой химической модели миоглобина на том основании, что изучение взаимодействий первых с молекулярным кислородом, по-видимому, способно пролить свет на характер биохимического процесса фиксации кислорода (¹).

С целью выяснения некоторых качественных закономерностей проводилось спектрофотометрическое исследование взаимодействия Co(II)-

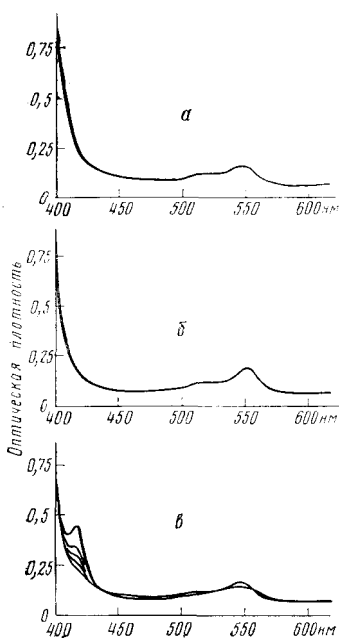
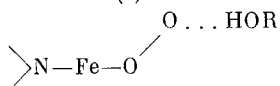


Рис. 1. Спектры поглощения бензольного раствора комплекса Co(II)-этиопорфирина II в присутствии кислорода воздуха: а — с добавкой пиридина, б — с добавкой метанола, в — в присутствии пиридина и метанола

этиопорфирина II с кислородом воздуха на приборе СФ-10 в области 400–750 нм. Комплекс Co(II)-этиопорфирина II получен по известной методике (²). Используемые растворители подвергались очистке (³). В ходе каждого опыта поддерживалась температура $18 \pm 1^\circ \text{C}$. Концентрация металлокомплекса в растворе составляла 10^{-4} мол/л. За ходом реакции следили по появлению в спектре полос поглощения в области 418 нм, характерных для Co(III). В результате исследования установлено, что при добавлении к бензольному раствору Co(II)-этиопорфирина II до 1–2 мол/л пиридина, в качестве аксиального лиганда, никаких спектральных изменений в течение часа не наблюдается (рис. 1а). С другой стороны, добавка спирта (в качестве донора протонов), в количестве до 3 мол/л также не приводит к заметным спектральным изменениям (рис. 1б), свидетельствующим о появлении Co(III)-формы. Однако совместное добавление пиридина и спирта в тех же количествах к 10^{-4} мол/л раствору исследуемого комплекса в бензоле вызывает появление полосы поглощения (интервалы времени: 3, 6, 10, 20, 30, 60 мин. от начала реакции) в области 418 нм (рис. 1в).

Ранее было установлено, что возможность образования водородной связи существенным образом может сказываться на степени взаимодействия порфиринового комплекса Co(II) с молекулярным кислородом. Дополнительное взаимодействие, как предполагалось, обуславливалось искажением супероксотиона O_2^- в сторону пероксотиона (⁴). Если же сопоставить взаимодействие в исследуемой системе с матричной моделью кислород-фиксирующего центра миоглобина (⁵)

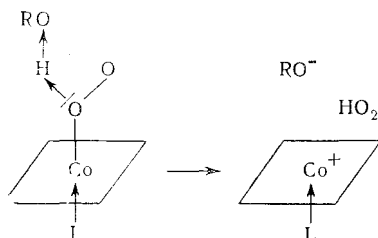


в основе которой лежит принцип двухточечного закрепления дикислородной группы, то можно предположить, что ответственным за дополнительное взаимодействие активного центра с молекулой кислорода является кооперативное взаимодействие. Вероятно, подобное взаимодействие в исследуемой системе реализуется на основе согласованного перераспределения электронной плотности. Образование же водородной связи повышает степень взаимодействия с дикислородной группой, являясь дополнительным звеном в цепи перераспределения электронной плотности.

Кооперативное взаимодействие в исследуемой системе может в результате привести не только к изменению степени взаимодействия по связи $\text{Co}-\text{O}_2$, но и оказать определенное влияние на изменение характера связи Co — транс-лиганд.

Интересно отметить, что с точки зрения кислотно-основного взаимодействия фрагмент $\text{Co}-\text{O}_2$ обладает определенной амфотерностью, взаимодействуя как кислота с аксиальным лигандом со стороны металлического центра и как основание со спиртом — со стороны дикислородной группы.

Согласованный перенос заряда при образовании четверного комплекса основание — $\text{Co}(\text{хелат})-\text{O}_2$ — спирт может инициировать химическую реакцию гетеролитического типа, в процессе которой происходит дальнейший перенос заряда, вызывающий диссоциацию связей $\text{Co}-\text{O}_2$ и $\text{RO}-\text{H}$ и образование новой связи $\text{H}-\text{O}_2$, например:



Радикал HO_2 способен окислять другую молекулу металлокомплекса.

Анализ кинетических данных показал, что общий порядок по металлу в данной реакции равен 1,25, что может предполагать в определенной степени участие биядерного комплекса в данном взаимодействии. На основании рассматриваемого механизма реакции ожидается определенная корреляция между протондонорной способностью спирта и скоростью окисления металлокомплекса. Действительно, скорость реакции закономерно увеличивается в ряду трет.-бутиловый — изопропиловый — этиловый — метиловый спирт по мере усиления кислотных свойств спирта (рис. 2). Протеканию реакции способствует повышение полярности среды, что особенно может сказываться в смесях спирта с пиридином. В случае трет.-бутилового спирта могут возникать стерические затруднения. Согласно недавним исследованиям по влиянию растворителя на скорость реакции гемоподобных комплексов с кислородом, установлено, что скорость реакции возрастает с ростом полярности и способности растворителя образовывать водородную связь⁽⁶⁾.

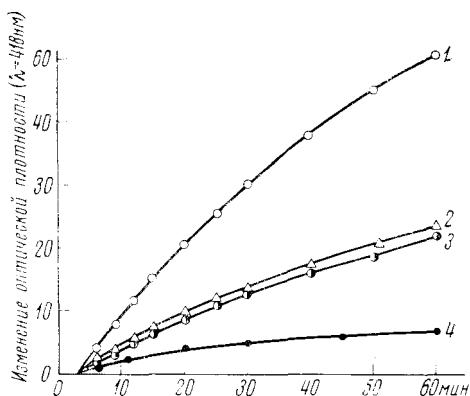


Рис. 2. Влияние природы спирта на скорость окисления Co -этиопорфирина кислородом воздуха: 1 — метиловый спирт, 2 — этиловый спирт, 3 — изопропиловый спирт, 4 — трет.-бутиловый спирт

Таким образом, в основе кинетического кооперативного эффекта можно предположить гетеролитический механизм распада модельного гем-кислородного центра, причем существенную роль играет перенос заряда при образовании активного комплекса.

Центральная научно-исследовательская
лаборатория химической тары
Старая Купавна Моск. обл.

Поступило
2 II 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Савицкий, В. И. Нелюбин, Усп. хим., т. 44, № 2 (1975). ² H. Fischer, F. W. Neumann, Ann. Chem., v. 494, 225 (1932). ³ А. Вайсбергер, Э. Проскауэр и др., Органические растворители, М., 1958. ⁴ D. V. Stynes, H. C. Stynes et al., J. Am. Chem. Soc., v. 95, 1142 (1973). ⁵ L. Pauling, Nature, v. 203, 182 (1964). ⁶ W. S. Brinigar, C. K. Cheng et al., J. Am. Chem. Soc., v. 96, 5597 (1974).