

**МОДЕЛИ КАТАЛАЗЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСА  
 $\text{Fe}^{3+}$  — ПОЛИЭТИЛЕННИМИН**

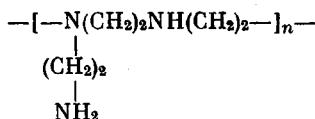
*A. T. Капанчан, A. Э. Вительс, B. С. Пшежецкий,  
B. A. Кабанов*

Комплексы металлов представляют собой обширный класс соединений, обладающих катализитической активностью по отношению к большому числу органических реакций (разложение перекисей, окисление, гидролиз и т. д.). Подбором аддендов соответствующей химической природы удается резко повысить активность комплексно связанных ионов металлов. Функции таких катализаторов имеют большое сходство с функциями активных групп окислительно-восстановительных ферментов. Использование в качестве аддендов синтетических высокомолекулярных соединений ставит своей целью не только повышение активности получаемых катализаторов, но и стремление добиться имитирования ими некоторых функций макромолекулы фермента.

В качестве моделируемого объекта нами выбран фермент каталазы, который наиболее хорошо изучен и представляет собой самый эффективный (из всех известных) катализаторов, разлагающий перекись водорода на кислород и воду при комнатной температуре.

Мы исследовали каталазную активность высокомолекулярного комплекса полиилиенимина (ПЭИ) и трехвалентного железа ( $\text{Fe}^{3+}$ ) в реакции разложения перекиси водорода (ПВ) и гидроперекиси этила (ГЭ). Реакцию проводили в водном растворе, при  $\text{pH} = 9,4$ , создаваемом самим ПЭИ, оттитрованным соляной кислотой ( $\mu = 10^{-8}$ ). Скорость реакции разложения ПВ измеряли по выделению кислорода в газометрической трубке, а ГЭ — методом отбора проб с последующим определением непрореагировавшей гидроперекиси по реакции с КЖ [1].

Исследование состава ПЭИ \* ( $M = 50\ 000$ ) показало, что элементарное звено его содержит первичную, вторичную и третичную аминогруппы со средним значением  $\text{pK} = 8,9$  и может быть представлено как:



Благодаря высокой разветвленности, доходящей до одного разветвления на каждые два мономерных звена, макромолекула ПЭИ удобна для образования координационно ненасыщенных комплексов с  $\text{Fe}^{3+}$ . Анализ возможной структуры комплекса, проведенный при помощи атомных моделей, дает основание полагать, что в комплексообразовании участвуют две первичных и одна вторичная и третичная аминогруппы. Однако не исключена возможность, что происходит докомплексование иона железа за счет подворачивания молекулы ПЭИ. Последнее подтверждается данными по изменению приведенной вязкости полимера в присутствии и в отсутствие железа при различных  $\text{pH}$ .

Система	ПЭИ	$\text{Fe}^{3+}$ — ПЭИ
$\eta_{\text{прив}}^*$ :		
$\text{pH} = 9,5$	1,42	1,26
$\text{pH} = 10,1$	1,33	1,08

Зависимость активности комплекса по отношению к обоим субстратам от концентрации  $\text{Fe}^{3+}$  представлена на рис. 1. В области концентраций  $\text{Fe}^{3+} = 10^{-7}—10^{-6}\ M$  скорость реакции растет пропорционально концентрации  $\text{Fe}^{3+}$ , а при концентрации  $\text{Fe}^{3+}$  больших  $10^{-5}\ M$  — стремится к пределу. Следует отметить, что скоростям реакции, близким к предельным, соответствует равенство концентраций  $\text{Fe}^{3+}$  и ПЭИ (в расчете на полимерные цепи), т. е. на каждую макромолекулу приходится в среднем один актив-

\* ПЭИ получен и охарактеризован в ИНХС П. Н. Гембицким.

ный центр. Последнее подтверждается и тем, что при отклонении от найденного оптимального соотношения  $[Fe^{3+}/ПЭИ]$  путем изменения концентрации ПЭИ с сохранением концентрации  $Fe^{3+}$  неизменной увеличение концентрации ПЭИ не оказывается на активности катализатора, а уменьшение ее приводит к снижению активности (в реакции с ГЭ).

Активность полимерного комплекса зависит от pH. Кривая зависимости скорости разложения ПВ от pH проходит через максимум в интервале  $pH = 9-10$  (рис. 2), т. е. в области, где происходит депротонизация аминогрупп, участвующих в комплексообразовании с  $Fe^{3+}$ .

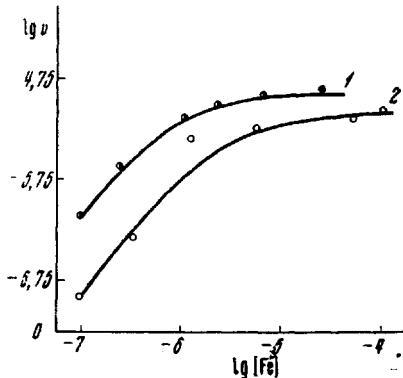


Рис. 1. Зависимость скорости от концентрации железа в реакции разложения перекиси водорода (1) и гидроперекиси этилена (2) на системе  $Fe^{3+}$  — ПЭИ

$25^\circ$ ;  $pH = 9,4$ ;  $[ПЭИ] = 2 \cdot 10^{-2}$ ;  $[ГЭ] = 2,25 \cdot 10^{-2}$ ;  $[ПВ] = 1,6 \cdot 10^{-2} M$

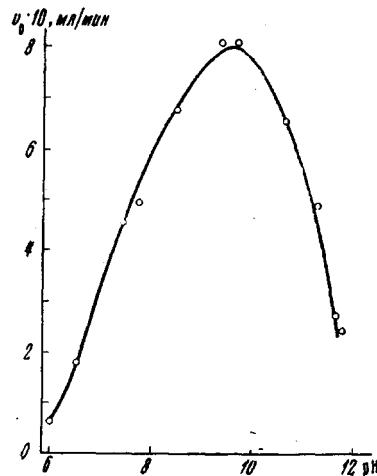
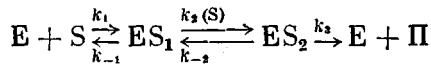


Рис. 2. Зависимость скорости разложения ПВ от pH  
 $25^\circ$ ;  $[ПВ] = 1,6 \cdot 10^{-2}$ ;  $[ПЭИ] = 1,8 \cdot 10^{-2}$ ;  $[Fe^{3+}] = 1,25 \cdot 10^{-4} M$

В области оптимальной активности полимерного катализатора, в интервале температур от  $10$  до  $32^\circ$  была исследована зависимость скорости реакции от концентрации ПВ и ГЭ. Полученные кривые михаэлисовского типа приведены на рис. 3, а и 4, а. Они спрямляются в координатах Лайн-уайвера — Бэрка (рис. 3, б и 4, б).

Для кинетического описания катализитического процесса можно использовать схему, в которой взаимодействие активного центра ( $E$ ) и субстрата ( $S$ ) протекает через последовательное образование двух промежуточных комплексов  $ES_1$  и  $ES_2$  с одной и двумя молекулами субстрата соответственно. Предполагается, что последний ( $ES_2$ ) распадается по мономолекульному механизму на продукты реакции с регенерацией активного центра:



В стационарном приближении по  $[ES_1]$  и  $[ES_2]$  при условии, что  $[S] \gg \gg [E]$  уравнение для скорости реакции имеет вид:

$$v = \frac{k_3 [E_0] [S]^2}{k_{S_1} k_{M_2} + k_{M_2} [S] + [S]^2}, \quad (1)$$

где  $k_{S_1} = k_{-1}/k_1$  — константа для связывания субстрата в комплекс  $ES_1$ , а  $k_{M_2} = (k_{-2} + k_3)/k_2$  — константа Михаэлиса, относящаяся к комплексу  $ES_2$ . Если принять, что  $k_{S_1}$  мало, т. е., что равновесие при образовании

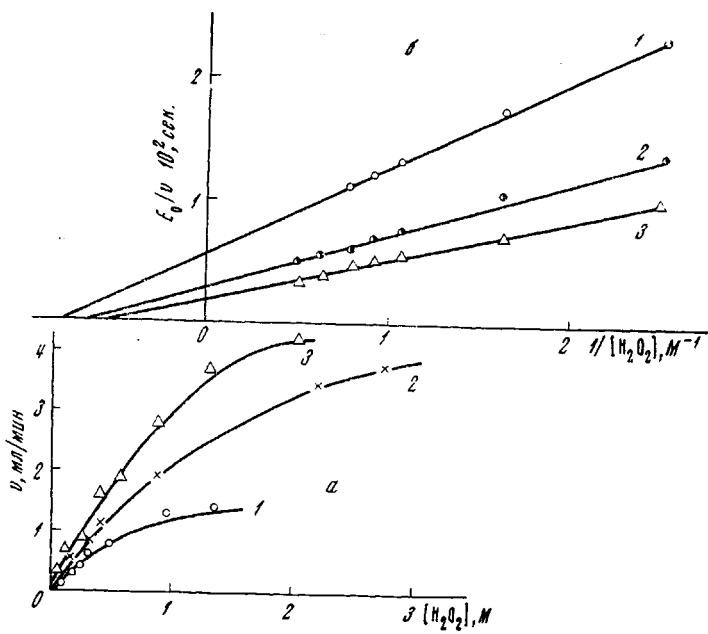


Рис. 3. а — Зависимость скорости реакции от концентрации ПВ в присутствии комплекса  $\text{Fe}^{3+}$  — ПЭИ ( $[\text{ПЭИ}] = 9 \cdot 10^{-2}$ ,  $[\text{Fe}^{3+}] = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ); б — зависимость  $[E_0]/v$  от  $1/\text{[H}_2\text{O}_2]$  при различных температурах: 1 — 10; 2 — 25; 3 — 32°

комплекса  $\text{ES}_1$  сильно сдвинуто вправо, то уравнение (1) упрощается и переходит в обычное уравнение Михаэлиса — Ментена

$$v = \frac{k_3 [E_0] [S]}{k_{M_2} + [S]}$$

Константы  $k_{M_2}$  и  $k_3$ , вычисленные из отрезков, отсекаемых прямыми на осях рис. 3,б и 4,б, приведены в таблице. Там же приведены значения энергии активации элементарного акта разложения комплекса  $\text{ES}_2$  (с константой скорости  $k_3$ ) и величина  $\Delta H_{M_2}$ , характеризующая их прочность.

#### Элементарные константы в реакции разложения ПВ и ГЭ катализируемой комплексом $\text{Fe}^{3+}$ — ПЭИ

Субстрат	$T, ^\circ\text{C}$	$k_3, \text{сек}^{-1}$	$k_{M_2}, \text{моль}$	$E_3, \text{ккал/моль}$	$H_{M_2}, \text{ккал/моль}$
$\text{H}_2\text{O}_2$	10	174	1,30		
	25	350	1,50		
	32	500	1,70	8,0	2,0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OOH}$	16,5	2,0	0,03		
	26,0	3,8	0,04	12,8	4,2
	31,5	6,2	0,04		

Видно, что константа Михаэлиса  $k_{M_2}$ , относящаяся к комплексу  $\text{ES}_2$  с ГЭ, в 40 раз меньше константы Михаэлиса, относящейся к ПВ. Повышенная прочность связывания ГЭ в комплекс  $\text{ES}_2$  в сравнении с ПВ может быть обусловлена дисперсионным взаимодействием этильного радикала с углеводородным участком в активном центре ПЭИ. Характерно, что менее прочным комплексам активных центров с ПВ соответствуют большие удельные скорости и меньшие энергии активации их распада с образованием конечных продуктов.

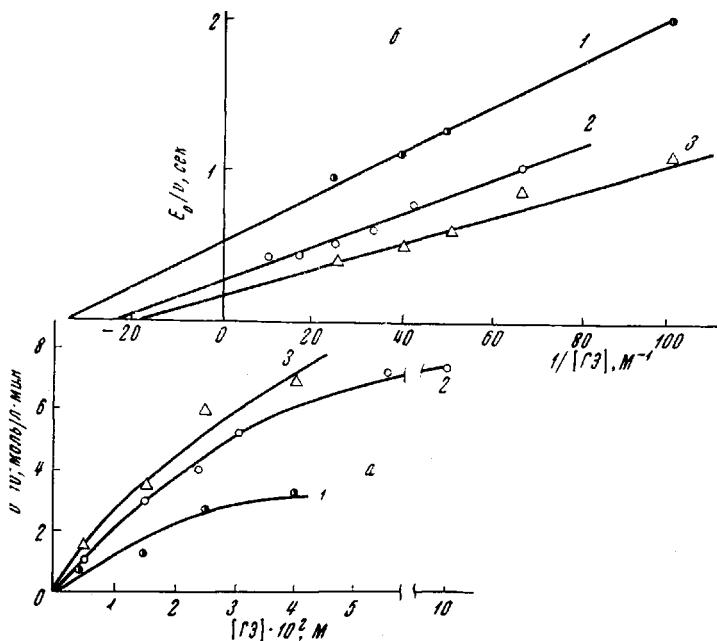


Рис. 4.а — Зависимость скорости реакции от концентрации ГЭ в присутствии катализатора  $\text{Fe}^{3+}$  ПЭИ ( $\text{pH} = 9,4$ ;  $[\text{ПЭИ}] = 2 \cdot 10^{-2}$ ;  $[\text{Fe}^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-5}$ ); б — зависимость  $[\text{E}_0]/v$  от  $1/[\Gamma\text{Э}]$  при различных температурах: 1 — 16,5; 2 — 26,0; 3 — 31,5°

Возможная причина различий в величинах констант скоростей  $k_3$  может состоять в том, что ПВ вступает во взаимодействие с хелатным комплексом, будучи предварительно активированной макромолекулой ПЭИ. Рассмотрим возможный механизм этой активации. Как показали расчетные данные Паппа и Сегала [2], а также Джонса и Перкинса [3], ион  $\text{HO}_2^-$  значительно менее устойчив, чем молекула ПВ в отношении диссоциации по связям О—О или О—Н. Механизм активации может состоять в частичной или полной депротонизации молекулы ПВ.

Как считают Джонс и Саджет [4], вблизи протопорфиринового комплекса в макромолекуле каталазы находится кислотно-основная пара, при взаимодействии с которой за счет образования водородных связей на комплексно связанной молекуле ПВ появляется индуцированный отрицательный заряд, облегчающий ее распад.

Ранее в работе [5] было показано на примере полимерного смешанного комплекса  $\text{Fe}^{3+}$  — полиакриловая кислота — этилендиамин, что возможной причиной его высокой каталазной активности может служить активация молекул перекиси при взаимодействии с кислотными и основными группами этого комплекса. У ПЭИ функциональными группами, окружающими металлокомплекс, являются либо свободные аминогруппы (основание), либо протонированные аминогруппы (кислота). Совпадение максимума активности комплекса с  $\text{pK}_a$  аминогрупп в ПЭИ свидетельствует о том, что в катализе участвуют как протонодонорные, так и протоноакцепторные аминогруппы. Присутствие тех и других позволяет предположить механизм катализа, аналогичный предложенному для каталазы и полимерного комплекса  $\text{Fe}^{3+}$  — полиакриловая кислота — этилендиамин. Следует отметить, что последний оказывается совершенно неактивным в реакции разложения ГЭ, тогда как каталаза обладает очень малой активностью по отношению к этому неспециальному для нее субстрату.

Каталитическая активность системы  $\text{Fe}^{3+}$  — ПЭИ, проявляющаяся в отношении обоих субстратов, вероятно, обусловлена, с одной стороны, строением комплекса, характеризующегося координационной ненасыщенностью комплексно связанного железа, а с другой — природой высокомолекулярного лиганда, который создает ряд дополнительных взаимодействий с субстратами, тем самым способствуя их эффективному распаду.

### Выводы

1. Проведено изучение каталитических свойств комплексов полиэтиленимина и трехвалентного железа в реакции разложения перекиси водорода и гидроперекиси этила.
2. Установлено подчинение обеих реакций законам ферментативной кинетики. Определены элементарные константы и энергия активации реакций.
3. Найденные различия в константах скоростей объяснены с позиций связывания и активации молекул субстрата полимерной матрицей.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
29 IX 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. H. Raley, F. Rust, W. Vaughan, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 1336, 1948.
2. I. A. Popple, G. A. Segal, J. Chem. Phys., **43**, S136, 1965.
3. P. Jones, P. G. Perkins, Nature, **215**, 129, 1967.
4. P. Jones, A. Suggett, Biochem. J., **110**, 617, 1968.
5. А. Т. Капанчани, В. С. Пшежецкий, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, **190**, 853, 1970.

УДК 678-13:678.744

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВКИ АЦЕТОФЕНОНА И ТОЛУОЛА НА СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И МЕТИЛАКРИЛАТА В ЭМУЛЬСИЯХ МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Л. В. Иванова, В. И. Шейченко, П. И. Зубов,  
В. И. Елисеева, Н. И. Серая

Ранее [1, 2] было показано, что 33%-ные эмульсии сополимеров метилметакрилата (ММА) с метилакрилатом (МА) при добавлении ацетофенона и других органических жидкостей в количестве 10—40% приобретают свойство ярко выраженной тиксотропии, характеризуемой перепадом вязкости на 5 порядков в узком интервале напряжений. Интерпретация этого явления заслуживает внимания. В частности, интересно выяснить, можно ли рассматривать возникновение тиксотропных свойств как результат совмещения частиц полимера с добавкой, происходящего в дисперсионной водной среде. Хорошая растворимость сополимеров в жидкостях-добавках, установленная по данным светорассеяния [3], является некоторым косвенным указанием на возможность такого совмещения. Однако для получения прямых доказательств необходимы другие методы, в связи с чем был выбран метод ЯМР. Приводимые ниже результаты исследования указанных систем методом ЯМР свидетельствуют о качественном изменении частиц дисперсии под влиянием органической добавки, что может быть следствием совмещения частиц с органической жидкостью в водной дисперсионной среде.