

Н.С.ЧИНИБАЕВА, Х.Н.ЖАНБЕКОВ, М.А.ОРАЗБАЕВА

РАЗЛОЖЕНИЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА ПОЛИМЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ КОМПЛЕКСАМИ

КазНПУ им.Абая, г.Алматы

Получены комплексы на основе природных и синтетических гидрогелей с ионами железа, исследована скорость разложения пероксида водорода под действием данных комплексов. Рассчитаны константы Михаэлиса для полученных систем.

Моделирование в химии играет большую роль с теоретической и прикладной точек зрения. Наибольший интерес представляет моделирование ферментов. Изучение ферментов – многообещающий путь исследований. Постепенно выясняется не только структура активных центров, основные черты механизмов их действия, но и исключительные каталитические свойства ферментов, определяющиеся тем, что они работают не изолированно, а являются элементами высокоорганизованной химической материи.

Вероятно, что и после детального познания особенностей осуществления химического процесса в живой клетке в своей технологической деятельности человек не будет стремиться целиком копировать эту сложную систему, а только отдельные функции. Скорее всего, следует ожидать создания различных относительно простых каталитических систем с учетом наиболее важных принципов действия ферментов. Особое внимание уделяется созданию ферментоподобных систем, работающих по принципу металлоферментов и приближающихся к ним по активности и избирательности действия.

Основные закономерности многообразных окислительно-восстановительных каталитических реакций проще всего установить путем выбора и исследования подходящей модели. Эта модель должна обладать относительной простотой и в то же время универсальностью протекания окислительно-восстановительных реакций по самым разнообразным механизмам.

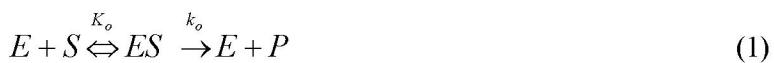
Едва ли не единственной реакцией, удовлетворяющей всем этим требованиям, является окислительно-восстановительная реакция каталитического распада пероксида водорода. Разложение пероксида водорода – удобная модельная реакция для изучения различных окислительно-восстановительных процессов, в том числе и ферментативных.

Рассмотрим примеры каталитического действия комплексов полимерных лигандов и ионов переходных металлов в реакции разложения пероксида водорода.

В качестве катализаторов диспропорционирования H_2O_2 были использованы комплексы гидрогеля полиэтиленимина, полиакриловой кислоты, взаимопроникающих сеток на основе природных и синтетических полимеров с ионами трехвалентного железа. Катализную активность комплекса определяли по модифицированной методике [1] и выражали в единицах ферментативной активности на 1г сухого геля. Реакцию разложения пероксида водорода проводили в 0,1M фосфатном буферном растворе при pH=7,0 [2].

Исследована скорость разложения пероксида водорода полимерными катализаторами. Получены кривые михаэлисовского типа, приведенные на рисунках 1а, 2а, которые выпрямляются в координатах Лайнувера – Берка (рис. 1б, 2б).

Для кинетического описания каталитических процессов можно использовать схему, в которой взаимодействие активного центра (E) и субстрата (S) протекает через образование промежуточного комплекса (ES):



где E – фермент, S – субстрат, K_o – константа диссоциации, комплекса ES, k_o – каталитическая константа скорости реакции. При $[S]_o \gg [E]_o$ и полагая, что равновесие устанавливается достаточно быстро, получаем выражение для начальной скорости реакции:

$$V_o = k_o [ES] \quad (2)$$

Используя уравнение материального баланса и выражение для константы равновесия, подставляем в уравнение (2) концентрацию комплекса, выраженную как функцию величин $[E]_o$, $[S]_o$, K_o :

$$[ES] = \frac{[E]_o [S]_o}{K_o + [S]_o} \quad (3)$$

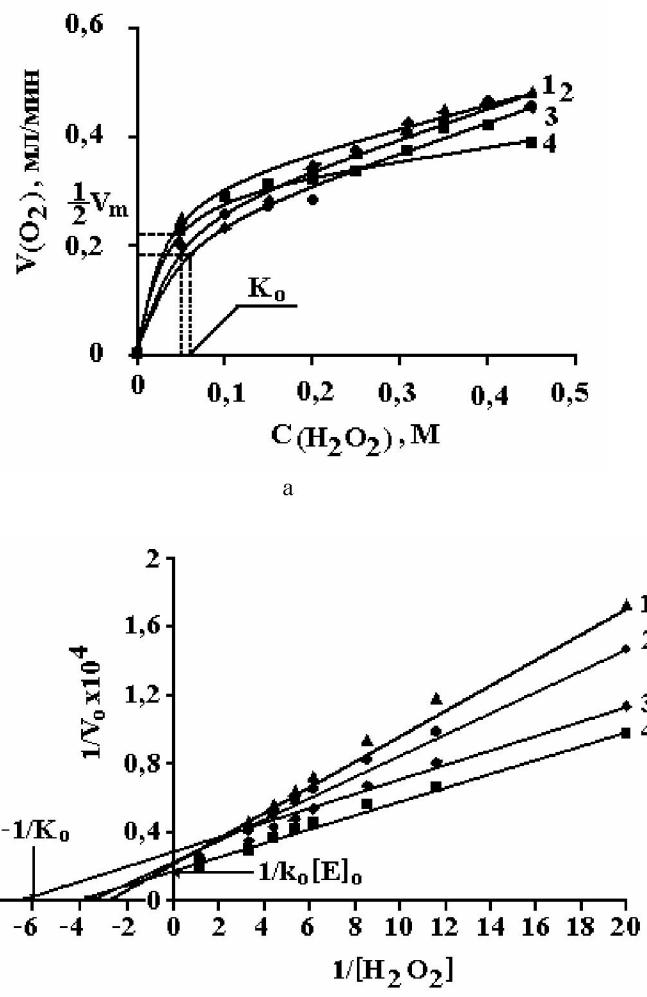
окончательно имеем:

$$V_o = \frac{k_o [E]_o [S]_o}{K_o + [S]_o} \quad (4)$$

Для определения кинетических констант уравнение (4) преобразуют к линейному виду (используя, например, анаморфозу Лайнуивера-Берка):

$$\frac{1}{V_o} = \frac{1}{k_o [E]_o} + \frac{K_o}{k_o [E]_o} x \frac{1}{S} \quad (5)$$

Представив результаты зависимости V_o от $[S]_o$ на графике в координатах $1/V_o$, $1/S_o$ и продолжив полученную экспериментальную прямую до пересечения с осью ординат, а затем – абсцисс, по отрезкам, отсекаемым на осях, находим значения $1/K_o [E]_o$; $1/K_o$.



1-ГПЭИ-FeCl₃, 2-ГПАК-FeCl₃, 3-ГПЭИ-K₃Fe(CN)₆,
4- ГПЭИ-K₄Fe(CN)₆ [Fe³⁺]=1x10⁻⁵М, [K₄Fe(CN)₆]=1x10⁻²М, [K₃Fe(CN)₆]=1x10⁻²М, pH 7,0, T=298 K
Рис. 1. Зависимость скорости реакции от концентрации ГПВ (а) и зависимости 1/V_o от 1/[ГПВ] (б)

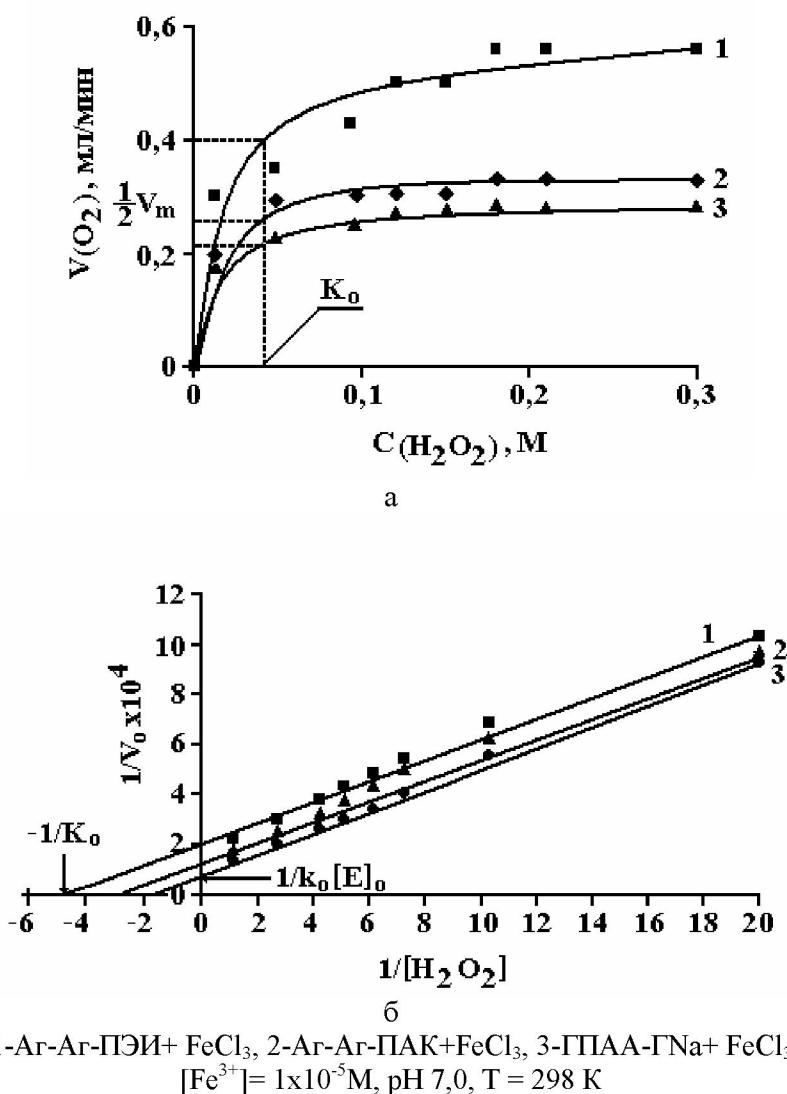
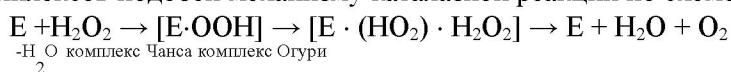


Рис. 2. Зависимость скорости реакции от концентрации ПВ (а) и зависимости $1/V_0$ от $1/[ПВ]$ (б)

Константы Михаэлиса для полученных систем значительно ниже, чем для каталазы. Тем не менее, данные модельные иммобилизованные полимерметаллические системы проявляют достаточную каталазную активность для использования в качестве заменителей ферментов, устойчивы при длительном хранении - в течение 6 месяцев, тогда как нативный фермент теряет активность в течение недели. Возможно, механизм активации разложения пероксида водорода у исследованных комплексов подобен механизму каталазной реакции по схеме [3]:



Таким образом, модельным полимерным катализаторам свойственны некоторые особенности, среди них такие свойства, как предварительная активация молекул пероксида водорода в зоне реакции, а также, возможно, взаимодействие между самими активными центрами. Из всех изученных систем наибольшей каталазной активностью и устойчивостью обладает система FeCl₃-Аг-Аг-ПЭИ. Различие между ферментом каталазой и ее моделями в значительной мере сводится к различию в пространственных, геометрических факторах, которые у фермента в большей мере благоприятствуют реакции распада пероксида водорода, чем у модели.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бектенова Г.А. Многоточечное и полифункциональное взаимодействие биологических макромолекул с полимерными носителями и иммобилизация ферментов // Хим. журн. Казахстана.. 2003. № 1. С. 158-164.
2. Bektenova G.A., Chinibaeva N.S., Bekturov E.A. Models of biocatalysts on the basis of complexes of pseudo-interpenetrating nets with transition metals ions // Abstract of 12th IUPAC International Symp. on Macromolecular Compl.(MMC-12), Fukuoka, Japan, 2007. P. 204.
3. Jones P., Suggett A. The Catalase – Hydrogen Peroxide System // Biochem. J. 1968. Vol.110. № 4. P.617-629.

REFERENCES

1. Bektenova G.A. *Khim. zhurn. Kazakhstana*, **2003**, 1, 158-164(in Russ).
2. Bektenova G.A., Chinibaeva N.S., Bekturov E.A. *Abstract of 12th IUPAC International Symp. on Macromolecular Compl.(MMC-12), Fukuoka, Japan*, **2007**, 204 (in Angl).
3. Jones P., Suggett A. *Biochem. J.*, **1968**, 110, 4,617-629 (in Angl).

Чинибаева Н.С., Жанбеков Х.Н., Оразбаева М.А.

ПОЛИМЕРМЕТАЛДЫҚ КЕШЕНДЕР ӘСЕРІНЕҢ
СУТЕК ПЕРОКСИДІНІҢ АЙЫРЫЛУЫ

Абай атындағы ҚазҰПУ, Алматы қ.

Табиғи және синтетикалық гидрогельдер мен темір иондары негізінде кешендер алынды. Осы кешендер әсерінен сутек пероксидінің айырылу жылдамдығы зерттелді. Алынған жүйелер үшін Михаэлис тұрақтылығы есептелді.

Chinibayeva N.S., Ghanbekov X.N., Orazbaeva M.A.

DECOMPOSITION OF THE PEROXIDE OF HYDROGEN BY
POLYMERMETALLICHESKY COMPLEXES

KazNPU it. Абая, Almaty

Complexes on the basis of natural and synthetic hydrogels with iron ions are received, speed of decomposition of a peroxide of hydrogen under the influence of the given complexes is investigated. Constants of Mihaelisa for the received systems are calculated.