



УДК 541.128 : 577.15.02 + 577.158.7

МЕХАНИЗМ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА
НА СИНТЕТИЧЕСКОМ ПОЛИМЕРНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ —
АНАЛОГЕ КАТАЛАЗЫ **Пшежецкий В. С., Кузнецова Т. А., Кабанов В. А.**Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова*

Исследована кинетика разложения ПВ на синтетическом полимерном катализаторе на основе ионов Fe^{3+} ПАК и ЭДА. Реакция преимущественно направлена в сторону образования кислорода и воды и описывается трехстадийным механизмом. Максимальная скорость реакции соответствует рН 10,7, что связано с кислотно-основной диссоциацией ПВ, в результате которой становится возможным последовательное присоединение к активному центру катализатора Fe^{3+} ПАК — $(ЭДА)_2$ реагирующих частиц иона HO_2^- и молекулы ПВ с константами скоростей соответственно 10^7 и $5 \cdot 10^4$ ($M^{-1} s^{-1}$). Промежуточный комплекс, содержащий две реагирующие молекулы ПВ, распадается с образованием продуктов реакции с константой скорости $1,2 \cdot 10^4 s^{-1}$. При соблюдении условий стабилизации активных центров величина $E_{акт} = 6,8$ ккал/моль.

В предыдущих сообщениях [1—3] были изложены результаты исследования некоторых вопросов механизма действия синтетического полимерного катализатора на основе комплекса Fe^{3+} с поликислотами и алифатическими 1,2-диаминами, представляющего собой функциональный аналог фермента каталазы. В работе [3] показано, что каталитический центр состоит из иона Fe^{3+} связанного с тремя карбоксилатными анионами молекулы полимера и включает две молекулы амина. Было установлено, что роль полимерного носителя состоит прежде всего в том, что он дает возможность присоединения к иону Fe^{3+} сразу трех карбоксильных групп. Свойства полимерной цепочки обуславливают стабилизацию АЦ в растворе в отличие от комплексов Fe^{3+} с низкомолекулярными кислотами.

В работах [1, 2] было предположено, что разложение ПВ происходит при присоединении двух молекул к одному каталитическому центру. Были рассмотрены две альтернативные схемы. Первая соответствовала присоединению двух молекул ПВ, а вторая — присоединению к иону Fe^{3+} молекулы ПВ и комплекса амин — ПВ. Выбор между этими механизмами не мог быть сделан на основании кинетических измерений, поскольку форма уравнений в обоих случаях близка. Поэтому для выяснения строения переходного комплекса были предприняты специальные исследования, результаты которых излагаются ниже.

Было важно выяснить, сопровождается ли процесс каталазного разложения ПВ побочными реакциями, и в частности пероксидазным окислением диамина, в качестве которого использовали ЭДА. Известно, что ами-

* Сокращения: ПВ — перекись водорода, ЭДА — этилендиамин, ПАК — полиакриловая кислота, АЦ — активный центр.

ны с перекисями образуют окислительно-восстановительные пары, взаимодействующие при температурах 50° и выше с образованием радикалов и продуктов окисления аминов [4—6]. Мы определили газометрической методикой соотношение между количеством ПВ, разложившимся на кислород и воду и непрореагировавшим (табл. 1).

Таблица 1

Расход ПВ на катализаторе Fe — ПАК — (ЭДА)₂
в зависимости от условий реакции ([Fe³⁺] — 5 · 10⁻⁶, [ПАК] — 10⁻³ М, 20°, 5 мин)

[ПВ], М · 10 ²	[ЭДА], М · 10 ²	рН	[ПВ], %	
			разложив- шаяся	непрореаги- ровавшая
11,3	8,0	10,2	100	0
11,3	0,78	10,1	78	22
1,8	8,0	10,2	96	4
11,3	8,3	9,3	86	6
11,3	0,79	9,3	47	55
1,8	8,3	9,3	95	5
1,8	0,79	9,3	51	50

Из данных табл. 1 следует, что для большинства рассмотренных случаев суммарное количество разложившейся и непрореагировавшей ПВ составляет 100% от исходного. Кроме того, потенциометрическое титрование реакционной системы в отсутствие ПВ и после ее разложения дает сходные результаты. Эти результаты указывают на преимущественное протекание каталазного разложения ПВ перед пероксидазным.

Зависимости скорости реакции от концентрации ПВ при различных концентрациях АЦ и рН приведены на рис. 1, а. Из рассмотрения начальных участков кривых видно, что порядок реакции при малых концентрациях ПВ больше первого, а при больших меньше первого. Такая зависимость v_0 от концентрации ПВ характерна для реакций, идущих по стадийному механизму. Действительно, уравнение (1), полученное на основании предположения о стадийном механизме реакции, отражает наблюдающуюся зависимость v_0 от [ПВ] (см. рис. 1, б и в).

Зависимость v_0 от рН для двух условий приведена на рис. 2. В обоих случаях она проходит через максимум в интервале рН 10,5—11, где степень депротонизации ЭДА составляет 0,75—0,9 (рК₂ 10,0), а ПВ 0,07—0,2 (рК 11,7). Оценим, в какой степени кислотно-основная диссоциация того и другого соединения определяет зависимость скорости реакции от рН. Ранее было установлено [3], что две молекулы ЭДА входят в состав АЦ катализатора, взаимодействуя с комплексом Fe³⁺ — ПАК в виде свободного основания. Следовательно, для одинаковых концентраций АЦ влияние ЭДА на зависимость v_0 от рН можно исключить. Это означает, что при [Fe³⁺ — ПАК] = const необходимо выбирать такие концентрации ЭДА, для которых значения v_0 максимальны при каждом рН. Экспериментальные данные, отвечающие этому случаю, представлены на рис. 2, а, кривая 2. Экспериментальные данные при [Fe³⁺ — ПАК] = const и [ЭДА] = const представлены на рис. 2, а, кривая 1. Таким образом, вид экспериментальной зависимости v_0 от рН не связан с диссоциацией молекул ЭДАН⁺. Вклад последней относительно невелик и проявляется только в интервале рН 8—10, уменьшаясь с ростом рН. Значительно большее влияние на вид этой зависимости оказывает диссоциация ПВ, если предположить, что с АЦ реагируют как ион НО₂⁻, так и молекула ПВ. Если бы элементарные константы присоединения к АЦ обеих форм ПВ были бы равны, то V приходилась бы на значение рН, равное рК ПВ, при кото-

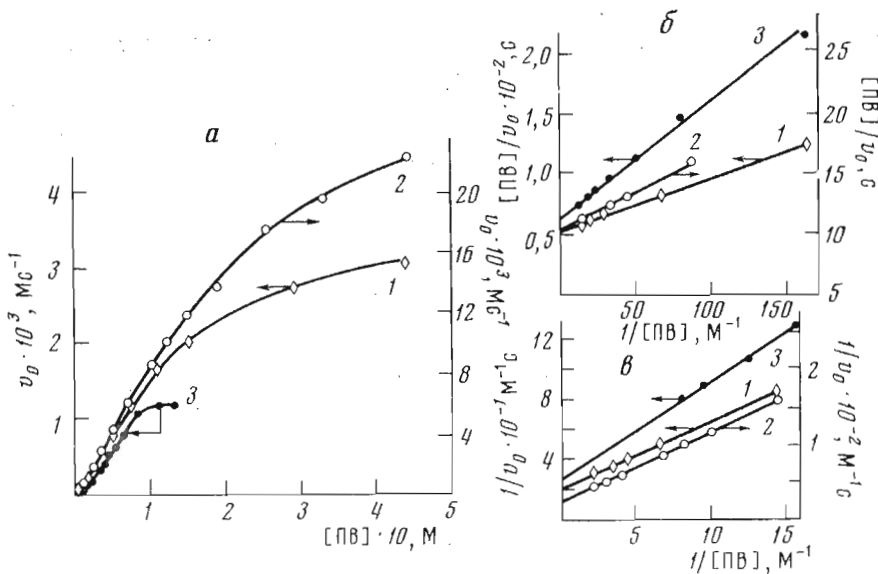


Рис. 1. Зависимости скорости разложения ПВ от концентрации ПВ (20°) соответственно при концентрациях Fe^{3+} , ПАК и ЭДА, М: 1 — 10^{-6} , $8 \cdot 10^{-4}$, $8,3 \cdot 10^{-2}$ М, рН 9,5; 2 — 10^{-6} , $8 \cdot 10^{-4}$, $8,3 \cdot 10^{-2}$, рН 9,5; 3 — $4 \cdot 10^{-6}$, 10^{-3} , $5 \cdot 10^{-3}$, рН 10,5 в координатах: а — v_0 — [ПВ], б — $[\text{ПВ}]_0/v_0$ — $1/[\text{ПВ}]_0$, в — $1/v_0$ — $1/[\text{ПВ}]_0$

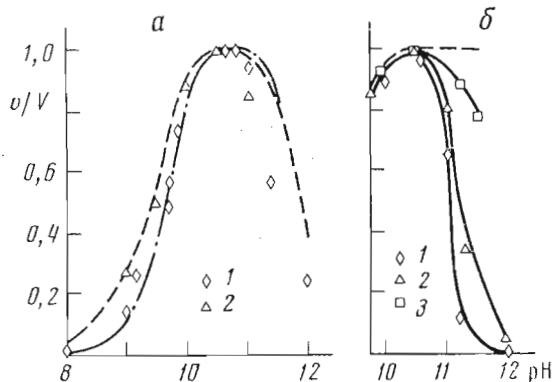
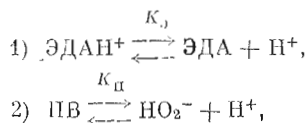
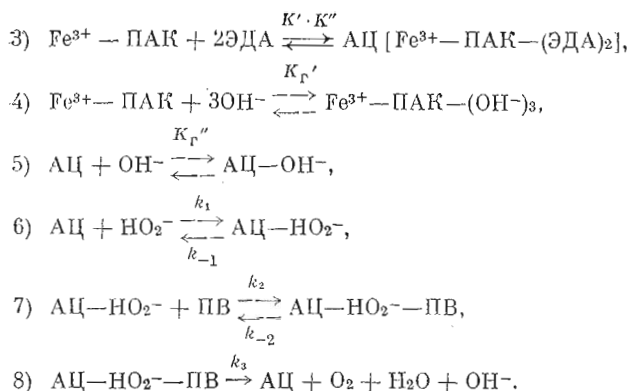


Рис. 2. Зависимость относительного изменения скорости разложения ПВ от рН: а — в условиях переменной (1) и постоянной (2) концентрации АЦ; — $[\text{Fe}^{3+}] = 5 \cdot 10^{-6}$ М, $[\text{ПАК}] = 5 \cdot 10^{-4}$ М, $[\text{ЭДА}] = 10^{-1}$ М, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,1 \cdot 10^{-2}$ М, 20°; 2 — $[\text{Fe}^{3+}] = 4 \cdot 10^{-6}$ М, $[\text{ПАК}] = 8 \cdot 10^{-4}$ М, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 \cdot 10^{-2}$ М; б — в условиях постоянной концентрации недиссоциированной (ПВ)_{нд}: 1 — $[\text{Fe}^{3+}] = 4 \cdot 10^{-6}$ М, $[\text{ПАК}] = 8 \cdot 10^{-4}$ М, $[\text{ЭДА}] = 8 \cdot 10^{-2}$ М, $[\text{ПВ}]_{\text{нд}} = 10^{-2}$ М; 2 — $[\text{Fe}^{3+}] = 2 \cdot 10^{-6}$ М, $[\text{ПАК}] = 8 \cdot 10^{-4}$ М, $[\text{ЭДА}] = 8 \cdot 10^{-2}$ М, $[\text{ПВ}]_{\text{нд}} = 5 \cdot 10^{-2}$ М; 3 — $[\text{Fe}^{3+}] = 3 \cdot 10^{-6}$ М, $[\text{ПАК}] = 10^{-4}$ М, $[\text{ЭДА}] = 8 \cdot 10^{-2}$ М, $[\text{ПВ}]_{\text{нд}} = 10^{-1}$ М (штриховые и штрих-пунктирные линии — расчетные)

ром концентрации обеих форм равны. Сдвиг максимума от значения рК в сторону меньших величин рН (10,7) указывает на то, что элементарные константы присоединения различных форм ПВ к АЦ различны.

Рассмотрим схему каталазного процесса с учетом всех кислотно-основных равновесий и кинетических стадий.





В кинетической схеме стадии 1 и 2 характеризуют кислотно-основное равновесие диссоциации протонированного по одной группе ЭДА и молекулы ПВ, а равновесие 3 описывает стадийное образование АЦ с константами $K' = 1400$ и $K'' = 40 \text{ M}^{-1}$. Параллельно образованию АЦ происходит гидролиз комплекса $(\text{Fe}^{3+} - \text{ПАК})$ (стадия 4) с суммарной константой равновесия порядка 10^{21} M^{-3} . Однако при избытке в реакционной системе ЭДА по сравнению с ионами гидроксила подавляющая часть комплекса $\text{Fe}^{3+} - \text{ПАК}$ переходит в АЦ, которые сохраняются к моменту введения в реакционную систему ПВ (2 с). Последняя оказывает стабилизирующее действие на АЦ. В отсутствие ПВ АЦ гидролизуются с константой скорости порядка $10^1 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ [3] (стадия 5). Стадии 6 и 7 соответствуют последовательному присоединению иона НО_2^- и молекулы ПВ к АЦ катализатора с константами скоростей k_1 и $k_2 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ и образованию промежуточных комплексов $\text{АЦ} - \text{НО}_2^-$ и $\text{АЦ} - \text{НО}_2^- - \text{ПВ}$.

Мономолекулярный распад последнего комплекса с константой скорости $k_3, \text{ c}^{-1}$ завершает реакционный цикл (стадия 8).

Предположив, что равновесия 1—3 устанавливаются быстро, а также, что выполняется условие стационарности по комплексам $\text{АЦ} - \text{НО}_2^-$ и $\text{АЦ} - \text{НО}_2^- - \text{ПВ}$, получим уравнение, связывающее скорость реакции с концентрациями ПВ, ЭДА, $\text{Fe}^{3+} - \text{ПАК}$ и H^+

$$v_0 = \frac{k_3 [\text{АЦ}] \frac{K_{\text{r}''} [\text{H}^+]}{(K_{\text{r}'} + [\text{H}^+])^2} [\text{ПВ}]^2}{K_s K_m + \frac{K_m}{K_{\text{r}'} + [\text{H}^+]} \left(K_{\text{r}'} + \frac{k_2}{k_1} [\text{H}^+] \right) [\text{ПВ}] + \frac{K_{\text{r}'} [\text{H}^+]}{(K_{\text{r}'} + [\text{H}^+])^2} [\text{ПВ}]^2}. \quad (1)$$

В уравнении (1) $1/K_s = k_{-1}/k_1$ — константа образования комплекса $\text{АЦ} - \text{НО}_2^-$, $K_m = (k_{-2} + k_3)/k_2$ — константа, характеризующая образование и распад комплекса $\text{АЦ} - \text{НО}_2^- - \text{ПВ}$, $K_{\text{r}'} — константа диссоциации ПВ$

$$[\text{АЦ}] = \frac{[\text{Fe}^{3+} - \text{ПАК}] [\text{ЭДА}]^2}{(K_3/K_2 + [\text{H}^+])^2 / K' K'' + K_3 [\text{ЭДА}] / K'' (K_3 + [\text{H}^+]) + [\text{ЭДА}]^2}. \quad (2)$$

В уравнении (2) K_3 — константа диссоциации второй аминогруппы ЭДА, K' и K'' — соответственно константы образования комплексов $\text{Fe}^{3+} - \text{ПАК} - \text{ЭДА}$ и $\text{Fe}^{3+} - \text{ПАК} - (\text{ЭДА})_2$. Для оценки величин констант K_s , K_m и k_3 удобно представить уравнение (1) в форме линейной зависимости. При малых концентрациях ПВ можно принять, что

$$\frac{K_{\text{r}'} [\text{H}^+]}{(K_{\text{r}'} + [\text{H}^+])^2} [\text{ПВ}]^2 \ll K_s K_m + \frac{K_m}{K_{\text{r}'} + [\text{H}^+]} \left(K_{\text{r}'} + \frac{k_2}{k_1} [\text{H}^+] \right) [\text{ПВ}].$$

Значения констант элементарных стадий, характеризующих разложение ПВ на полимерном катализаторе Fe^{3+} — ПАК — (ЭДА)₂ при 22°

Условия				k_2/k_1	K_S, M	K_m, M	$k_3, \text{с}^{-1}$
$[\text{Fe}^{3+}], \text{M}$	$[\text{ПАК}], \text{M}$	$[\text{ЭДА}], \text{M}$	pH				
10^{-6}	$8 \cdot 10^{-3}$	$8,4 \cdot 10^{-2}$	9,5	$6,7 \cdot 10^3$	$8,3 \cdot 10^{-5}$	0,23	$1,2 \cdot 10^4$
10^{-6}	$8,4 \cdot 10^{-4}$	$8,4 \cdot 10^{-2}$	9,5	$6,7 \cdot 10^3$	$9,5 \cdot 10^{-5}$	0,14	$1,3 \cdot 10^4$
$4 \cdot 10^{-6}$	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-3}$	10,5	$6,7 \cdot 10^3$	$9,9 \cdot 10^{-5}$	0,24	$1,1 \cdot 10^4$

При этом зависимость v от $[\text{ПВ}]$ удобно выразить в координатах $[\text{ПВ}]/v - 1/[\text{ПВ}]$. При больших концентрациях ПВ, когда

$$K_S K_m \ll \frac{K_m}{K_{\Pi} + [\text{H}^+]} \left(K_{\Pi} + \frac{k_2}{k_1} [\text{H}^+] \right) [\text{ПВ}] + \frac{K_{\Pi} [\text{H}^+]}{(K_{\Pi} + [\text{H}^+])^2} [\text{ПВ}]^2.$$

Уравнение (1) можно представить в координатах $1/v - 1/[\text{ПВ}]$. Экспериментальные результаты в указанных выше координатах приведены на рис. 1, в. Такая обработка позволяет определить величины:

$$k_3, \frac{K_m}{K_{\Pi} + [\text{H}^+]} \left(K_{\Pi} + \frac{k_2}{k_1} [\text{H}^+] \right) \text{ и } K_S K_m,$$

подставив их в уравнение (1) и варьируя соотношение k_2/k_1 , можно рассчитать зависимость скорости реакции от pH. Расчетные кривые для случаев, когда $[\text{АЦ}] = \text{const}$ и $[\text{АЦ}]$ переменна, представлены на рис. 2 в виде штриховых линий (3 и 4 соответственно). Видно хорошее согласие с экспериментальными зависимостями v от pH при $k_2/k_1 = 6,7 \cdot 10^3$. Расхождение теории с экспериментом наблюдается при $\text{pH} \geq 10,5$. Более низкие экспериментальные значения скоростей реакции, вероятно, связаны с увеличением доли гидролизированных АЦ за счет повышения концентрации ионов OH^- .

Если в соответствии с механизмом реакции сохранять постоянной начальную концентрацию недиссоциированной ПВ во всем интервале исследованных pH, то кривая, описывающая зависимости v от pH в интервале pH 10,5—12,0, должна иметь вид, представленный на рис. 2, б штриховой линией. В действительности же наблюдается падение скорости реакции в этом интервале pH (рис. 2, б, экспериментальные точки), причем падение тем меньше, чем выше концентрация ПВ. Отсюда следует, что молекулы недиссоциированной ПВ наряду с ионами HO_2^- тормозят гидролиз АЦ ионами OH^- в результате конкурентного присоединения. Значения констант, характеризующих процесс разложения ПВ на исследованных комплексах, представлены в табл. 2.

Интегрирование уравнения (1) приводит к уравнению вида

$$\frac{K_S K_m}{k_3 [\text{АЦ}] \alpha (1 - \alpha)} \Delta \frac{1}{[\text{ПВ}]} + \frac{K_m \left[\alpha + \frac{k_2}{k_1} (1 - \alpha) \right]}{[\text{АЦ}] k_3 \alpha (1 - \alpha)} \Delta \ln [\text{ПВ}] + \frac{1}{k_3 [\text{АЦ}]} \Delta [\text{ПВ}] = \Delta t, \quad (3)$$

где α — степень диссоциации ПВ. Кинетические кривые превращения ПВ во времени в координатах уравнения (3) при подстановке в него величин констант K_S , K_m , k_3 и k_2/k_1 должны представлять собой прямые, исходящие из начала координат. Результаты такой подстановки, представленные на рис. 3, подтверждают рассматриваемый механизм разложения ПВ на полимерном катализаторе Fe^{3+} — ПАК — (ЭДА)₂.

Исследование зависимости скорости разложения ПВ от температуры (рис. 4) показало, что определяемое значение энергии активации зависит

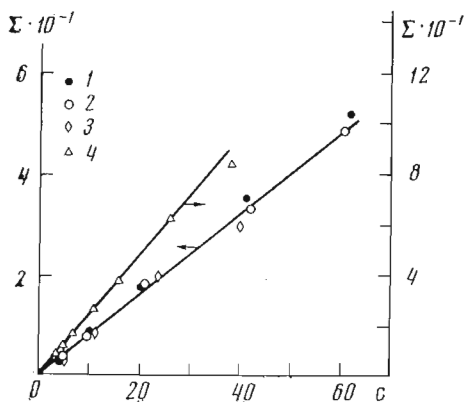


Рис. 3

Рис. 3. Кинетические кривые разложения ПВ на комплексе Fe^{3+} — ПАК — $(\text{ЭДА})_2$ в координатах уравнения (3): 1 — 3 — $[\text{Fe}^{3+}] = 5 \cdot 10^{-6}$ М, $[\text{ПАК}] = 5 \cdot 10^{-4}$ М, $[\text{ЭДА}] = 10^{-1}$ М, рН 11,7, 20°, $[\text{ПВ}]$: 1 — 0,1, 2 — 0,14, 3 — 0,23 М; 4 — $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-6}$ М, $[\text{ПАК}] = 8 \cdot 10^{-4}$ М, $[\text{ЭДА}] = 8,3 \cdot 10^{-2}$ М, рН 9,5, 22°, $[\text{ПВ}] = 5 \cdot 10^{-2}$ М

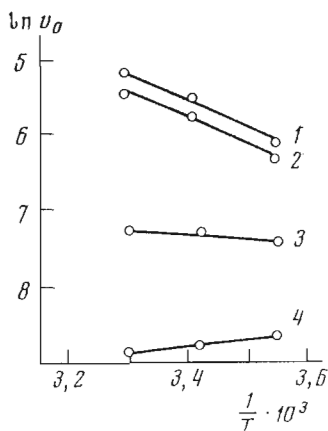


Рис. 4

Рис. 4. Температурная зависимость скорости разложения ПВ на катализаторах Fe^{3+} — ПАК — $(\text{ЭДА})_2$ (1, 3) и Fe^{3+} — ЭДА (2, 4); $[\text{Fe}^{3+}] = 4 \cdot 10^{-6}$ М, $[\text{ПАК}] = 8 \cdot 10^{-4}$ М, 22°: 1, 2 — $[\text{ЭДА}] = 8,3 \cdot 10^{-2}$ М, $[\text{ПВ}] = 8,3 \cdot 10^{-2}$ М, рН 9,5; 3, 4 — $[\text{ЭДА}] = 5 \cdot 10^{-3}$ М, $[\text{ПВ}] = 6,3 \cdot 10^{-2}$ М, рН 10,5

от концентраций реагирующих веществ и рН среды. Так, в условиях, предотвращающих гидролиз активных центров (менее щелочные рН и высокая концентрация ЭДА) и, вероятно, поддерживающих их концентрацию в растворе постоянной в исследуемом интервале температур (рис. 4, 1, 2), энергия активации разложения ПВ на полимерном Fe^{3+} — ПАК — $(\text{ЭДА})_2$ и низкомолекулярном (Fe^{3+} — ЭДА) катализаторах одинакова и составляет 6,8 ккал/моль. При этом полимерный эффект мал, что дает основание предполагать одинаковый механизм катализа обоими комплексами. С ростом рН и уменьшением $[\text{ЭДА}]$, т. е. в условиях, когда АЦ сильнее подвержены гидролизу, энергия активации реакции, катализируемой комплексом Fe^{3+} — ПАК — $(\text{ЭДА})_2$, уменьшается до 1,4 ккал/моль, а в случае комплекса Fe^{3+} — ЭДА она становится отрицательной ($E_a = -1,8$ ккал/моль). При этом увеличивается полимерный эффект. Из этих результатов следует, что гидролиз низкомолекулярного катализатора значительно в сравнении с полимерным катализатором, что уже отмечалось в [3].

Можно заключить, что каталитический центр рассматриваемого процесса представляет собой сложное и, по-видимому, весьма лабильное образование. Скорость процесса зависит от совокупности элементарных стадий присоединения не только ПВ, но и ЭДА, который, как следует из вышеизложенного, является существенной составной частью каталитического центра [3]. С практической точки зрения это является минусом данной системы, поскольку стадия присоединения ЭДА усложняет элементарный акт катализа. ЭДА, по-видимому, играет ту же роль, что и аминокруппы белка каталазы. Синтетический полимерный катализатор для данного процесса целесообразно строить, вероятно, таким образом, чтобы он содержал аминокруппы, которые в совокупности с каталитическим центром образовывали конфигурацию, выгодную для адсорбции и активации двух молекул ПВ. Для лучшего понимания степени приближения данного катализатора, включающего ЭДА к ферменту каталазе, представляет интерес сопоставить величины кинетических констант элементарных стадий с аналогичными константами для каталазы, известными из работ [7, 8].

По аналогии с тем, что $k_{-1} \ll k_1$ можно предположить, что и $k_{-2} \ll k_2$, а так как значения $K_m = \frac{k_{-2}}{k_2} + \frac{k_3}{k_2} = 0,2$, то основной вклад в K_m вносит член k_3/k_2 . Поэтому зная величины k_3 и отношение k_2/k_1 , можно определить k_2 и k_1 . Полученные значения констант скоростей сопоставлены в табл. 3 с аналогичными константами для каталазы.

Таблица 3
Константы элементарных стадий разложения ПВ
на катализаторе Fe^{3+} — ПАК — (ЭДА)₂ и каталазе

Катализатор	$k_1, \text{M}^{-1} \text{c}^{-1}$	$k_2, \text{M}^{-1} \text{c}^{-1}$	k_3, c^{-1}
Fe^{3+} — ПАК — (ЭДА) ₂	10^7	$5 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^4$
Каталаза	$(6-9) \cdot 10^6$	$(1-3) \cdot 10^7$	$\sim 10^7$

Из результатов, приведенных в табл. 3, следует, что различие в активности данного катализатора и каталазы обусловлено более низким значением константы скорости присоединения второй молекулы ПВ к АЦ. У синтетического полимерного катализатора АЦ координационно насыщен и эта стадия, вероятно, сопровождается вытеснением аминогруппы молекулы ЭДА, что, по-видимому, может быть одной из причин относительно невысокого значения k_2 . Величина константы скорости k_3 определяется тем, какая из стадий (1 или 2) более медленная. Однако именно это обстоятельство и указывает на то, что комплекс АЦ с двумя молекулами ПВ у обоих катализаторов не стабилен и легко распадается с образованием кислорода, воды и регенерацией АЦ.

Характеристика исходных веществ, приготовление катализатора, его очистка, методы измерения скорости реакции подробно описаны в работе [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. Капанцян А. Т., Пшежецкий В. С., Кабанов В. А. (1970) Докл. АН СССР, 190, 853—856.
2. Пшежецкий В. С., Лебедева Т. А., Кабанов В. А. (1972) Докл. АН СССР, 204, 1492—1495.
3. Пшежецкий В. С., Кузнецова Т. А., Кабанов В. А. (1975) Биоорг. химия 1, 1215—1223.
4. Bateman L., Hargrave K. R. (1954) Proc. Roy. Soc. London, 224A, 389—395.
5. Чалтыкян О. А., Вартапетян О. А., Алоян А. Г. (1972) Ж. физ. химии, 44, 624—626.
6. Ohkubo K., Okada M. A. (1974) Bull. Chem. Soc. Jap., 44, 2869.
7. Jones P., Suggett A. (1968) Biochem. J., 110, 617—624.
8. Nicholls P., Schonbaum D. R. (1963) in Enzymes (Boyer E. D., Lardy H., Myrbäck K. eds) vol. 8, Academic Press, New York — London, pp. 172—186.

Поступила в редакцию
12.XI.1974

THE MECHANISM OF HYDROGEN PEROXIDE DECOMPOSITION ON SYNTHETIC POLYMER MODEL OF CATALASE

PSHEZHETSKY V. S., KUZNETSOVA T. A., KABANOV V. A.

*Department of Chemistry, M. V. Lomonosov
State University, Moscow*

The decomposition of hydrogen peroxide by synthetic polymer catalyst built of Fe^{3+} ions, polyacrylic acid (PAA) and ethylenediamine (EDA) was studied. The main reaction products were H_2O and O_2 . The maximal rate was observed at $\text{pH} = 10.7$ and interpreted in terms of acid-base dissociation of the substrate. The reaction mechanism involves consecutive binding of the HO_2^- ion and H_2O_2 molecule to the active site complex Fe^{3+} -PAA-(EDA)₂, the rate constants being 10^7 and $5 \cdot 10^4$ ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$), respectively. The intermediate complex contains two reacting molecules and decomposes into the reaction products at a rate constant of $1.2 \cdot 10^4$, s^{-1} . The energy of activation E_a depends on the active site stability and under appropriate conditions amounts to 6.8 kcal/mole.