



## ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

УДК 543.253 + 547.979.8 + 577.1 + 547.979.7

ОСУЩЕСТВЛЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА  
В СИСТЕМАХ ПОРФИРИН<sup>-</sup> — КАРОТИН, ХЛОРОФИЛЛ<sup>-</sup> — КАРОТИН  
ПРОТИВ ГРАДИЕНТА СТАНДАРТНОГО ПОТЕНЦИАЛА*Майрановский В. Г., Маринова Р. И., Иоффе Н. Т.,  
Енговатов А. А.**Всесоюзный научно-исследовательский витаминный институт, Москва*

Биологическое значение важнейших природных пигментов — порфиринов (P) и каротинов (C) связывается с участием их в электронном переносе — в дыхательной цепи митохондрий (производные порфиринов) [1], в клетках микроорганизмов и животных (различные каротины) [2]; переносу электрона между каротином и хлорофиллом (Chl) отводится важная роль в фотосинтезе [3].

С целью моделирования реакций переноса электронов в биологических системах в продолжение изучения электронодонорных и электроноакцепторных свойств порфиринов [4] и каротинов [5] нами предпринята попытка осуществить реакции



и изучить кинетику этих превращений.

Для этого мы воспользовались обнаруженной в самое последнее время [6—8] возможностью проводить каталитический перенос электронов против градиента стандартного потенциала в условиях непрерывной подачи электронов от электрода. «Невыгодный» перенос при этом реализуется из-за наличия последующей быстрой необратимой химической реакции, а возникновение каталитического тока в системе позволяет в определенных условиях [9] оценить константу ( $k$ ) скорости переноса электронов.

В качестве объектов взяты этиопорфирин (P),  $\beta$ -каротин (C) и хлорофилл (Chl); измерения проводили на фоне 0,04 М  $Bu_4NClO_4$  в смеси DMF — бензол (2 : 1) в условиях опытов [4,5].

Значения стандартных потенциалов  $E_0$ , отвечающих образованию анион-радикалов  $P^{\cdot -}$ ,  $C^{\cdot -}$  и  $Chl^{\cdot -}$  из P, C и Chl (-1,49, -1,67 и -1,26 В относительно насыщенного каломельного электрода, в данном случае  $E_0$  совпадают [4,5] с  $E_{1/2}$  P, C, Chl), свидетельствуют о том, что реакции (1) и (2) должны проходить слева направо, как электронный перенос против градиента стандартного потенциала: градиенты  $E_0$  составляют соответственно  $\Delta E_0^{(1)} = -0,18$  и  $\Delta E_0^{(2)} = -0,41$  В.

В качестве последующей химической стадии была выбрана реакция рекомбинации  $C^{\cdot -}$  с донором протона (PhOH). При этом исходили из обнару-

женного ранее факта существенно различной кинетической основности  $P^-$  и  $C^-$ : константы скорости рекомбинации их с фенолом соответственно 30 [4] и  $4,9 \cdot 10^4$  л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$  [5].

Смещение растворов  $P$  ( $1 \cdot 10^{-1}$  М) и  $C$  ( $5 \cdot 10^{-1}$  М), содержащих фенол ( $2 \cdot 10^{-2}$  М), сопровождается образованием четкого каталитического эффекта, заключающегося в возрастании волны  $P$  на полярограмме сверх одно-электронного уровня. Следовательно, реакция (1) электронного переноса против градиента стандартного потенциала действительно имеет место; в отсутствие донора протона волна порфирина при добавлении каротина не увеличивалась. Полная схема реакций, происходящих в этой системе, соответствует рассмотренной ранее (см. схему 2 в [10]).

Приближенная оценка константы скорости реакции (1) по уравнению Коутецкого с учетом стехиометрии (см. [9, 10]) дает  $k_1 = 3 \cdot 10^4$  л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$ \*; точное значение будет получено численным решением диффузионно-кинетической задачи [9]. Из соотношения  $\Delta E_0^{(1)} = (RT/F) \ln K_1$  для константы равновесия реакции (1) получаем  $K_1 = 9,9 \cdot 10^{-4}$ . Отсюда константа скорости реакции переноса электронов «вдоль градиента»  $E_0$  ( $C^- \rightarrow P$ )  $k_{-1} = k_1/K_1 = 3,1 \cdot 10^7$  л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$ , что близко к пределу, ограниченному диффузией реагирующих частиц.

В случае реакции (2), отличающейся от (1) бóльшим отрицательным градиентом  $\Delta E_0$ , константа скорости переноса электронов против градиента стандартного потенциала имеет меньшее значение, чем  $k_1$ : расчет дает  $k_2 \simeq 4 \cdot 10^2$  л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$  ([PhOH] 0,1 М). Следует отметить, что  $ChI^-$  более устойчив к действию донора протона, чем  $P^-$ .

Примененный в работе способ изучения реакции переноса электронов, заключающийся в направленном сочетании его с химическим превращением, может быть распространен на другие интересные в биологическом отношении системы переноса электронов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ленинджер А. (1966) Митохондрия, «Мир», М.
2. Карнаузов В. Н. (1973) Функции каротиноидов в клетках животных, с. 64, 72, «Наука», М.
3. Platt J. (1952) Science, 129, 372—375.
4. Майрановский В. Г., Мамаев В. М., Пономарев Г. В., Маринова Р. И., Евстигнеева Р. П. (1974) Ж. общ. химии, 74, 2508—2515.
5. Mairanovsky V. G., Engovatov A. A. Joffe N. T., Samokhvalov G. J. (1975) J. Electroanal. Chem., 66, 123—137.
6. Sease J., Reed R. (1975) Tetrahedron. Lett., 393—396.
7. Майрановский В. Г., Логинова Н. Ф. (1975) в сб. Электросинтез и биоэлектрохимия, с. 141, «Наука», М. (материалы VIII Всесоюзного совещания по электрохимии органических соединений «ЭХОС-73», Рига, 1973).
8. Lund H., Michel M., Simonet J. (1974) Acta chem. scand., B28, 900—904.
9. Майрановский В. Г., Бендерский Ю. В. (1976) в сб. Новости электрохимии органических соединений «ЭХОС-76», с. 88, Изд. Ин-та электрохимии АН СССР, М.
10. Майрановский В. Г., Логинова Н. Ф., Титова И. А. (1975) Докл. АН СССР, 223, 643—646.

Поступила в редакцию  
12.III.1976

\* Для уменьшения влияния последующей химической реакции при вычислении  $k_1$  величину каталитического тока экстраполировали до больших концентраций фенола (0,1 М).