

Н. И. НЕКРАСОВ

О НЕРАВНОВЕСНОМ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОМ ПОТЕНЦИАЛЕ

(Представлено академиком А. Н. Бахом 2 XII 1937)

В настоящее время одним из самых актуальных вопросов учения об окислительно-восстановительном (редокс) потенциале является вопрос о смысле и значении редокс-потенциала, определяемого в неравновесных и необратимых редокс-системах. Достаточно напомнить, что неравновесным является подавляющее большинство биохимических и биологических редокс-систем. В то же время вся теория редокс-потенциалов, базирующаяся на положениях классической электрохимии, непосредственно приложима в сущности лишь к обратимым равновесным редокс-системам. В результате создается своеобразный «разрыв» между теорией редокс-потенциала и тем экспериментальным материалом, с которым приходится иметь дело биологической физико-химии.

Разрыв этот чувствуется весьма остро, и в литературе уже не раз делались попытки как-либо «теоретически» осознать редокс-потенциалы, измеряемые в неравновесных биохимических редокс-системах, например в растворах веществ с сульфгидрильной группой (цистин-цистеин, глутатион), в растворах сахаров и др. [Вюрмзер, Михаэлис и др. (1, 2, 3, 4)]. Однако попытки эти не пошли дальше неопределенных чисто словесных высказываний.

Чтобы осветить физический смысл редокс-потенциала, измеряемого в неравновесной и необратимой редокс-системе, вспомним, как протекает процесс формирования потенциала на индифферентном электроде, опущенном в водную редокс-систему.

В водной среде любому потенциалу индифферентного электрода отвечает определенная поверхностная концентрация водорода или кислорода на электроде.

Как бы ни проходил процесс насыщения поверхности электрода водородом (кислородом), он идет до тех пор (точнее, до таких концентраций водорода или кислорода на электроде), пока не компенсируется противоположным процессом, уводящим водород (кислород) с электрода. Если электрод взаимодействует с обратимым редокс-веществом, то этот противоположный процесс является в то же время обратным по отношению к первому: скажем, действие редуцированной формы (Red) обратимого окислителя-восстановителя (например гидрохинон) на электрод увеличивает концентрацию водорода на нем, а действие его окислительной формы Ох (например хинон) ведет к уменьшению концентрации водорода на электроде. При этом Ох-форма и Red-форма при своем «реагировании» с электродом взаимно регенерируют друг в друга, что и является основным признаком истинного (подвижного) химического равновесия.

Не то в системе необратимой: например Ох-форма цистеина—цистин не восстанавливается в обычных условиях, и хотя Red-форма—цистеин сдвигает потенциал электрода в отрицательную сторону и следовательно выполняет ту же функцию,

как и Red-форма любого обратимого редокс-вещества, но ограничивать это смещение потенциала будут очевидно какие-то процессы, отнюдь не ведущие к регенерации исходной Red-формы, не обратные, а лишь противоположные по результатам своего действия на электрод. На электроде создается типичное стационарное состояние.

Рассмотрим простую ситуацию, когда реакционно способных Ox-форм в редокс-системе совсем нет, тогда электродный потенциал может смещаться в положительную сторону, во-первых, под влиянием молекулярного кислорода, если последний имеется или в окружающей электрод среде или растворен в металле самого электрода, во-вторых, благодаря оттоку водорода с электрода путем ли прямой диффузии в окружающую среду или путем рекомбинации в H_2 -молекулы с последующей их диффузией.

Электродный потенциал достигнет устойчивой величины тогда, когда суммарная скорость этих процессов окажется равной скорости смещения потенциала в отрицательную сторону неравновесной Red-формой, например цистеином.

Примем в соответствии со сказанным выше, что

$$E = \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{[H^+]}{aC_H} + E_0, \quad (1)$$

E —потенциал электрода; a —коэффициент пропорциональности; C_H —концентрация водорода на электроде; E_0 —нормальный потенциал.

Выразим зависимость C_H от различных факторов, тогда*

$$\frac{dC_H}{dt} = k_1[Red] - k_2 \cdot C_H[O_2], \quad (2)$$

k_1 —константа скорости реакции $Red \rightarrow (Ox) + H$, где (Ox) —неактивная Ox-форма; k_2 —константа скорости реакции окисления водорода кислородом на поверхности электрода.

При достижении стационарного состояния, т. е. при достижении стационарного «предельного» потенциала, должно иметь место:

$$\frac{dC_H}{dt} = 0; \text{ т. е. } k_1[Red] = k_2 \cdot C_H[O_2]; C_H = \frac{k_1[Red]}{k_2[O_2]}$$

и следовательно

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{k_2[O_2]}{k_1[Red]} + \frac{RT}{F} \ln [H^+] + E_0. \quad (3)$$

Может показаться, что это уравнение таково же, каким было бы обычное термодинамическое уравнение для данного процесса, если только считать, что роль Ox-формы играет кислород. На самом деле между нашим уравнением и обычным термодинамическим имеется глубокое различие.

Именно, для обратимой реакции константы скоростей прямого и обратного процессов, как известно, связаны между собой соотношением $\frac{k'}{k''} = K$,

где K —константа равновесия реакции: $K = \frac{[Ox][H]}{[Red]}$. Эта связь вытекает из закона действия масс.

Тогда уравнение для E можно бы переписать в следующем виде:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{k''[Ox]}{k'[Red]} + \frac{RT}{F} \ln [H^+] + E_0 = \frac{RT}{F} \ln \frac{[Ox]}{K[Red]} + \frac{RT}{F} \ln [H^+] + E_0 = \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]}{[H]} + E_0. \quad (4)$$

* Для непосредственной цели нашего вывода несущественно, в каких стехиометрических соотношениях реагирует водород, адсорбированный на электроде, и кислород; поэтому берется простейшее выражение для второго слагаемого правой части этого уравнения.

Как видим, никакие кинетические факторы не отражаются на конечном потенциале равновесной редокс-системы.

В уравнении же, выведенном для неравновесной системы, константы k_1 и k_2 в общем случае не связаны друг с другом никакой зависимостью и потому не выпадают из уравнения для E .

Ситуация, имеющая место при определении E в неравновесной редокс-системе индикаторным методом, может быть разобрана с помощью выражений того же типа, какие использовали О. Варбург и Христиан⁽⁵⁾ для вывода зависимости степени окисления «желтого окислительного фермента» от содержания кислорода в жидкости.

Положим: C —общая концентрация редокс-индикатора, равная $C_{Ox} + C_{Red}$; $[Red]$ —концентрация восстановленной формы необратимо-окисляемого вещества, $[O_2]$ —концентрация кислорода; тогда для стационарного состояния получим:

$$\frac{C_{Ox}}{C} = \frac{k_2 [O_2]}{k_1 [Red] + k_2 [O_2]}, \quad (5)$$

$\frac{C_{Ox}}{C}$ —«степень окрашенности» индикатора—величина, по которой в индикаторном методе рассчитывают редокс-потенциал. Как видим, величина эта в неравновесных системах непосредственно зависит от констант скоростей реагирования индикатора с редокс-компонентами системы.

Итак, как бы ни измерять редокс-потенциал в неравновесной системе, измеренная величина неизбежно будет отражать собой не только концентрации редокс-компонентов и их соотношение, но и константы скоростей соответствующих редокс-реакций. Так как константы скоростей зависят от концентрации «ускорителей»—катализаторов, ферментов,—то например прибавление к системе фермента, ускоряющего отщепление водорода от восстановителя, сдвинет измеряемый потенциал в отрицательную сторону совершенно так же, как и увеличение концентрации Red^* .

Встает вопрос: наблюдается ли такая зависимость на опыте? Оказывается—да. Правда, отсутствие ясности в теоретических взглядах на природу неравновесных редокс-потенциалов мешало сколько-нибудь целеустремленному экспериментированию с неравновесными редокс-системами; все же можно указать ряд наблюдений, сделанных иногда с целями, посторонними данному вопросу, которые показывают, что фактический редокс-потенциал в стационарных (следовательно неравновесных) системах явно зависит от скоростей соответствующих редокс-процессов. Например:

1) Снижение предельного редокс-потенциала в растворах цистеина при прибавлении к нему веществ, известных в качестве катализаторов его окисления (дегидрирования)^(1, 3). 2) Снижение предельного редокс-потенциала в растворах ацетальдегида при прибавлении к нему препарата дегидразы^(1, 3). 3) Ряд работ по внутриклеточному редокс-потенциалу^(4, 6, 7). Авторы прибавляли к водным суспензиям клеток весьма малые дозы веществ, известных как дезактиваторы тех или других редокс-энзиматических «аппаратов» клеток. Оказалось, что реагенты, угнетающие окислительные энзимы (KCN , CO , H_2S), резко снижают внутриклеточный редокс-потенциал в аэробных условиях и не влияют на него в анаэробных. Реагенты, отравляющие дегидрогеназы (этил-уретан, натрий-пирофосфат), сдвигают аэробный предельный потенциал в положительную сторону. Аналогичные результаты получил Корр⁽⁸⁾, определявший редокс-потенциал в культуре светящихся бактерий, и другие примеры.

* Необходимо отметить, что стационарная редокс-система может оставаться неизменной по составу в точном смысле слова лишь в том случае, если не уменьшаются «источники» окисления и восстановления. Источником кислорода во многих реальных случаях является просто окружающая воздушная атмосфера; в таких случаях этот источник действительно может считаться постоянным.

«Источник» восстановителя ограничен и постоянным может считаться только для сравнительно небольших промежутков времени. Иначе может обстоять дело в биологических системах, например в культурах бактерий: там жизнедеятельность микроорганизмов или тканей может продуцировать все новые и новые количества веществ с восстановительной функцией.

Выражение для E , которое выше трактуется с точки зрения формирования определенного потенциала на электроде, целиком остается в силе и в отсутствие какого бы то ни было электрода. Тогда C_H будет концентрация (соответственно при достаточно положительных потенциалах «вероятность появления») водорода в самом растворе.

Стационарный (предельный) редокс-потенциал является мерой фактической работы, которую может совершить система при редокс-реагировании, если константы скоростей останутся при этом теми же, что и при измерении потенциала. Разумеется, эта работа не будет равна изменению свободной энергии системы, но это не мешает ей выражать собой фактическую интенсивность окислительного и восстановительного действия, на которое способна система при данных концентрациях редокс-потенциалов и при данных кинетических характеристиках.

Все сказанное относится не только к необратимым редокс-системам. Совершенно такие же выводы имеют место и в отношении обратимых редокс-систем с медленно реагирующими компонентами: например для известных в биологической физико-химии редокс-пар: янтарная кислота—фумаровая кислота, пировиноградная—молочная и другие, даже если они активированы соответствующими ферментами. С помощью уравнений, аналогичных приведенным выше, легко показать, что редокс-потенциал в таких системах будет стационарным и как таковой будет заметно зависеть от кинетических факторов и от концентрации O_2 , если $k'_2[Ox] \leq k_2[O_2]$. Здесь $[Ox]$ —концентрация окисленного компонента, например фумаровой кислоты, ацетальдегида и др.; k'_2 —константа скорости реакции $Ox + n H \rightarrow Red$.

Лаборатория экологии и физиологии низших растений.
Академия Наук СССР.
Москва.

Поступило
27 XII 1937.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. Вурмзер, Биологическое окисление и восстановление (1935); R. Wurmser, *Oxidations et réductions* (1930). ² R. Wurmser, *L'électroactivité dans la chimie des cellules* (1935). ³ L. Michaelis, *Oxidations-réductions Potentielle* (1933). ⁴ S. Machlis a. D. Green, *Journ. Cell. a. Comp. Physiology*, **4**, 61 (1933). ⁵ O. Warburg u. W. Christian, *Biochem. ZS.*, **254**, 438 (1932). ⁶ L. V. Beck, *Journ. Cell. a. Comp. Physiol.*, **3**, 263 (1933). ⁷ L. V. Beck a. J. P. Robin, *ibid.*, **4**, 527 (1934). ⁸ J. M. Korr, *ibid.*, **6**, 181 (1935).