

А. А. ГУРЕВИЧ

О КАТАЛИТИЧЕСКОМ ДЕЙСТВИИ МЕДИ НА ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

(Представлено академиком Н. А. Максимовым 24 XI 1951)

В то время как каталитическое действие, вызываемое тяжелыми металлами при окислительных реакциях, происходящих с участием кислорода, детально изучено (1), относительно аналогичного действия их на окислительно-восстановительные реакции, протекающие путем переноса водорода, имеются лишь немногочисленные данные (2-5).

В настоящем сообщении приведены результаты опытов о каталитическом действии меди на окислительно-восстановительную реакцию переноса водорода от аскорбиновой кислоты и от фенилгидразина к *o*-динитробензолу. Бесцветный *o*-динитробензол необратимо восстанавливается при этом в желтый *o*-нитрофенилгидроксиламин, окраска которого в щелочной среде переходит в фиолетовую. Восстановление *o*-динитробензола определялось путем сравнения интенсивности желтой окраски: подопытных растворов или их фиолетовой окраски после подщелачивания последних аммиаком. Испытанию была подвергнута серноокислая и уксуснокислая медь в водном растворе, в который вносились аскорбиновая кислота или солянокислый фенилгидразин в качестве донатора водорода и *o*-динитробензол как его акцептор. Опыты ставились в пробирках при комнатной температуре: продолжительность их была от 30 мин. до нескольких часов и суток.

Испытание показало, что медь оказывает на данную окислительно-восстановительную реакцию в чисто водной среде лишь слабое каталитическое действие, проявляющееся только в течение суток в образовании бледножелтой окраски.

Условия резко меняются при добавлении этилового спирта: в 50% спирте испытуемая реакция идет с большой скоростью, вызывая за 20—30 мин. сильное пожелтение раствора. В отсутствие медной соли, применявшейся в концентрациях 0,001 и 0,0001 М как в водном спирте, так и в водной среде, эта реакция не имеет места.

Очень сильное влияние на исследуемую реакцию оказывает этиловый эфир: при внесении лишь одной его капли на 10 мл водного раствора она происходит с большой скоростью, проявляясь за 20—30 мин. в образовании ярко желтой окраски. Следует отметить, что этиловый эфир, оказывающий на эту реакцию значительно более сильное действие, чем этиловый спирт, в отличие от последнего сам, помимо меди, вызывает ее, правда, много медленнее, чем в сочетании с медной солью. Так как этиловый эфир, так же как и этиловый спирт, не служит при этом донатором водорода, как это показали специальные опыты, то следует, по-видимому, признать, что он играет роль катализатора в данной окислительно-восстановительной реакции. Использование аскорбиновой кислоты:

и фенилгидразина как донаторов водорода дало аналогичные результаты; испытание серноокислой и уксусноокислой меди не обнаружило различия в их каталитическом действии.

Таким образом, приведенные данные показывают, что ионы меди, в особенности в сочетании с этиловым спиртом или этиловым эфиром, проявляют себя как «дегидраза», оказывая каталитическое действие на реакцию переноса водорода от одной органической молекулы к другой.

Далее было установлено, что молекулярный кислород и в особенности перекись водорода вызывают резкое увеличение скорости исследуемой окислительно-восстановительной реакции.

Опыты проводились в основном, как описано выше. Аскорбиновая кислота и солянокислый фенилгидразин применялись в концентрированном водном растворе, приготовленном непосредственно перед опытом. Для последнего использовался 1 мл этого раствора. *o*-динитробензол применялся в насыщенном спиртовом растворе в количестве 0,5 мл для каждого опыта; в опытах без спирта он вносился кристаллическим. Медь была использована в виде серноокислой и уксусноокислой соли, растворенной в дистиллированной воде в концентрациях 0,001 и 0,01 М. Кислород продувался в продолжение 30 мин. из кислородной подушки посредством тонкой стеклянной трубки через испытуемый раствор. Во многих опытах, которые привели к тому же результату, чистый кислород был заменен воздухом, продуваемым сквозь раствор из газометра. В опытах с перекисью водорода она вносилась в испытуемый раствор в количестве нескольких капель пергидроля.

Опыты с продуванием кислорода и воздуха были проведены только с растворами, содержащими спирт, но не эфир, вследствие быстрого выдувания последнего. Обычный состав подопытного раствора был следующим: равные объемы (3—5 мл) раствора медной соли и этилового спирта с добавлением аскорбиновой кислоты или солянокислого фенилгидразина и *o*-динитробензола, как выше указано. Эти опыты показали, что продувание кислорода или воздуха через испытуемый раствор значительно усиливает восстановление *o*-динитробензола. Концентрация *o*-нитрофенилгидроксиламина увеличивается при этом за 30 мин. в 5—10 раз по сравнению с контролем без продувания. Продувание молекулярного азота такого действия не оказывает. Описанное явление наблюдается с обоими донаторами водорода — аскорбиновой кислотой и фенилгидразином — и с обеими медными солями — серноокислой и уксусноокислой медью. Донатором водорода в этой реакции этиловый спирт служить не может.

Без медного катализатора данная реакция не идет. В отсутствие этилового спирта продувание воздуха или кислорода через раствор вызывает лишь усиленное окисление аскорбиновой кислоты кислородом без восстановления *o*-динитробензола. При добавлении этилового спирта к испытуемому раствору обычное восстановление *o*-динитробензола происходит только в том случае, если сквозь раствор воздух не был продут; если же продувание воздуха предшествовало, то наблюдается лишь крайне слабое восстановление *o*-динитробензола, очевидно, вследствие происшедшего окисления аскорбиновой кислоты.

Таким образом, значение этилового спирта в данной реакции заключается в том, что в присутствии его реакция окисления донатора водорода кислородом «толкает» ⁽⁷⁾ реакцию восстановления акцептора водорода — *o*-динитробензола — за счет дегидрирования донатора водорода — аскорбиновой кислоты или фенилгидразина.

Дальнейшие опыты, в которых молекулярный кислород был заменен другим окислителем — перекисью водорода, привели к аналогичному результату. Внесение нескольких (2—3) капель пергидроля в вышеприведенный раствор вызывает очень резкое и значительное ускорение восстановления *o*-динитробензола в *o*-нитрофенилгидроксиламин под дейст-

вием аскорбиновой кислоты или фенилгидразина. Данный эффект, проявляющийся за 2—3 мин., имеет место также в растворе, в котором этиловый спирт заменен несколькими (5—6) каплями этилового эфира. Он наблюдается в более слабой степени и без медного катализатора. Эта реакция происходит только в присутствии аскорбиновой кислоты или фенилгидразина; перекись водорода, так же как и этиловый спирт или этиловый эфир, донатором водорода служить в ней не может.

Таким образом, окисление донатора водорода — аскорбиновой кислоты или фенилгидразина — перекисью водорода, а не молекулярным кислородом, также проявляет себя как «толкающая реакция» (7), вызывающая усиленное восстановление акцептора водорода — *o*-динитробензола — за счет дегидрирования донатора водорода. Перенос водорода от аскорбиновой кислоты или фенилгидразина к *o*-динитробензолу представляет собой самопроизвольную реакцию, не требующую затраты энергии для своего осуществления. Значение «толкающей» окислительной реакции заключается в данном случае, вероятно, лишь в активации реагирующих молекул.

Приведенные результаты нашли затем подтверждение в опытах, в которых этиловый спирт или эфир были заменены белком куриного яйца. Полученное таким образом сочетание меди с яичным белком можно рассматривать как модель аскорбиноксидазы (6). Медь обладает, как известно, также пероксидазным действием (1). Окислителем служила только перекись водорода, так как продувание раствора вызывало сильное его вспенивание. В этих условиях восстановление *o*-динитробензола под действием аскорбиновой кислоты происходит только в присутствии перекиси водорода, а также других компонентов системы: медной соли и белка.

Может быть допустимо предположение, что белковые носители некоторых окислительных ферментов, подобно белку в модели аскорбиноксидазы, обуславливают реакции восстановления акцепторов водорода. Тогда ферментативным окислительным реакциям следует приписать также ту существенную биохимическую роль, что они являются реакциями, «толкающими» процессы восстановления, подобно тому, как согласно А. В. Благовещенскому (7), эти окислительные реакции толкают синтетические процессы.

Московская сельскохозяйственная академия
им. К. А. Тимирязева

Поступило
24 XI 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. М. Михлин, Пероксиды и пероксидазы, химизм медленного окисления, изд. АН СССР, М., 1947. ² S. Toda, Biochem. Zs., 172, 34 (1926). ³ D. C. Harrison, Biochem. Journ., 21, 335 (1927). ⁴ F. B. Straub, Hoppe-Seylers Zs. f. physiolog. Chemie, 254, 192 (1938). ⁵ А. А. Гуревич, ДАН, 64, 369 (1949). ⁶ E. Stotz, C. J. Harger and C. G. King, Journ. Biolog. Chem., 119, 511 (1937). ⁷ А. В. Благовещенский, Тр. Моск. дома ученых и Ин-та биохимии АН СССР, в. 4, 13 (1940).