

А. А. ГУРЕВИЧ

**О КАТАЛИТИЧЕСКОМ ДЕЙСТВИИ ЖЕЛЕЗА
НА ВОССТАНОВЛЕНИЕ *o*-ДИНИТРОБЕНЗОЛА АСКОРБИНОВОЙ
КИСЛОТОЙ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 7 V 1953)

Ранее было показано (1), что окисление донатора водорода — аскорбиновой кислоты — перекисью водорода индуцирует при каталитическом участии меди в присутствии этилового спирта или эфира необратимое восстановление другого акцептора водорода — *o*-динитробензола в *o*-нитрофенилгидроксиламин.

Ниже приведены опыты, в которых при каталитическом участии двухвалентного железа, обладающего, как известно, подобно меди, сильным пероксидазным действием (2), данная окислительно-восстановительная реакция воспроизведена в более простых условиях чисто водной среды.

Опыты ставились в пробирках при комнатной температуре. *o*-динитробензол использовался в виде насыщенного водного раствора. Аскорбиновая кислота растворялась в количестве 30—50 мг на 10 мл испытуемого раствора. На такой же его объем вносилось несколько капель 30% перекиси водорода. Следы железа вносились в виде кристаллической сернокислой закиси железа.

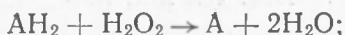
Восстановление бесцветного *o*-динитробензола в яркожелтый *o*-нитрофенилгидроксиламин происходит за несколько минут лишь в присутствии всех компонентов системы: донатора водорода — аскорбиновой кислоты, акцептора водорода — *o*-динитробензола, окислителя — перекиси водорода и катализатора — железа. В отсутствие железа данная реакция протекает крайне медленно — за несколько часов или даже за сутки, а при исключении перекиси водорода, аскорбиновой кислоты или *o*-динитробензола она не идет совсем.

Объяснить наблюдаемый эффект известным редуцирующим действием перекиси водорода не представляется возможным, так как он вызывается последней лишь в сочетании с восстановителем — аскорбиновой кислотой. С другой стороны, аскорбиновая кислота также не восстанавливает *o*-динитробензола в нейтральной среде без участия перекиси водорода.

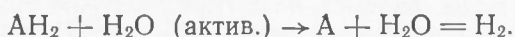
К пониманию описанного явления скорее можно придти, исходя из теории А. Н. Баха (3, 4) о гидролитических окислениях и восстановлениях и об участии оксипергидрида в последних. Согласно этой теории, в воде образуются, вследствие диссоциации и ненасыщенности ее молекул, неустойчивые, активные комплексы: $H_2O = H_2$ и $H_2O = (OH)_2$. Первый, представляющий собой пергидрид кислорода, оксипергидрид, является восстановителем, а второй — гидрат перекиси водорода — вызывает окисление.

Хотя изолированный оксипергидрид неизвестен (5), все же можно в качестве рабочей гипотезы предположить образование этого неустойчивого комплекса не только в результате диссоциации воды, но и при окис-

лении аскорбиновой кислоты (AH_2) перекисью водорода:



вода в момент ее возникновения активирует другую молекулу аскорбиновой кислоты, которая, дегидрируясь, отдает воде свой подвижный водород с образованием оксипергирида:



Таким образом, при восстановлении перекиси водорода образуется активный восстановитель — оксипергирид, подобно тому как, согласно перекисной теории А. Н. Баха, при окислении оксигеназы образуется активный окислитель — пероксид.

Затем следует индуцированная реакция, при которой оксипергирид восстанавливает акцептор водорода — *o*-динитробензол в *o*-нитрофенил-гидроксиламин:



аналогично тому, как пероксид по теории А. Н. Баха окисляет донор водорода.

Двухвалентное железо, обладая пероксидазным действием, катализирует данную окислительно-восстановительную реакцию.

Может быть, и в живом организме система, состоящая из возникающей при дыхании перекиси водорода, пероксидазы и соответствующего донатора водорода, содействует переносу водорода к другим акцепторам, подобно тому, как это наблюдается в описанной модели.

Московская сельскохозяйственная академия
им. К. А. Тимирязева

Поступило
22 IV 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. А. Гуревич, ДАН, 82, № 3, 431 (1952). ² Д. М. Михлин, Пероксиды и пероксидазы, химизм медленного окисления, изд. АН СССР, М., 1947. ³ А. Н. Бах, О ферменте Шардингера (пергиридаза), 1911; Собр. тр. по хим. и биохим., изд. АН СССР, М., 1950. ⁴ А. Н. Бах, Химизм дыхательных процессов, 1912; Собр. тр. по хим. и биохим., изд. АН СССР, М., 1950. ⁵ А. Н. Бах, Д. М. Михлин, Ферментативное превращение ксантина и гипоксантина в мочевую кислоту без участия посторонних акцепторов водорода, 1927; А. Н. Бах, Собр. тр. по хим. и биохим., изд. АН СССР, М., 1950.