



УДК 541.128 + 577.15.02 + 577.158.7

О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ЦЕНТРОВ
СИНТЕТИЧЕСКОГО ПОЛИМЕРНОГО КАТАЛИЗАТОРА —
АНАЛОГА КАТАЛАЗЫ **Ишежецкий В. С., Кузнецова Т. А., Кабанов В. А.**Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова*

Исследовано строение активных центров синтетического полимерного катализатора, разлагающего ПВ по молекулярному механизму и состоящего из ионов Fe^{3+} ПАК и ЭДА. Установлено, что ион Fe^{3+} в комплексе взаимодействует с тремя карбоксилатными анионами с одинаковой для каждого аниона константой равновесия, равной $4,6 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$. Перевод комплекса из кислой в щелочную среду приводит к образованию гидроксокомплекса $\text{Fe}^{3+}-(\text{COO}^-)_3-(\text{OH}^-)_3$. В условиях $[\text{ЭДА}] \gg [\text{ОН}^-]$ и $\text{pH } 9-10,5$ образуется комплекс $\text{Fe}^{3+} - \text{ПАК} - (\text{ЭДА})_2$, который переходит в гидроксокомплекс. Устойчивость первого к гидролизу возрастает в присутствии ПВ, которая (в виде иона HO_2^-) конкурирует с гидроксидом за место в координационной сфере Fe^{3+} . Предполагается механизм образования и распада комплекса активного центра катализатора с одной и двумя молекулами ПВ.

При синтезе гомогенных катализаторов на основе синтетических полимеров существенно использование некоторых принципов, определяющих каталитические свойства соответствующих ферментов. Как известно, в ряде ферментативных процессов большую роль играют коферменты, низкомолекулярные вещества, образующие промежуточные комплексы с реагирующими веществами, активируя их или осуществляя их транспорт. Представляет интерес выяснить возможность создания синтетических полимерных катализаторов путем использования аналогов коферментов. Такой подход полезен как для выяснения механизмов действия ферментов, так и для использования этих механизмов при создании искусственных катализаторов — аналогов ферментов. В работах [1, 2] было показано, что полимерный катализатор разложения ПВ, представляющий собой комплекс Fe^{3+} с ПАК или ПМАК, приобретает высокую каталитическую активность только тогда, когда в реакционную систему вводится ЭДА или другой алифатический 1,2-диамин. Для объяснения активирующего действия диаминов был исследован механизм образования каталитических центров на катализаторе $\text{Fe}^{3+} - \text{ПАК} - \text{ЭДА}$ и роль в этом процессе ЭДА, который является наиболее эффективным активатором.

На рис. 1, а представлена серия кривых потенциометрического титрования ПАК в присутствии ионов Fe^{3+} (кривые 2—5) при различных концентрациях Fe^{3+} . Различие в форме кривых титрования в области диссоциации карбоксильных групп ПАК свидетельствует об образовании комп-

* Сокращения: ПВ — перекись водорода; ПАК — полиакриловая кислота; ПМАК — полиметакриловая кислота; ЭДА — этилендиамин; ДЭА — диэтиламин; АЦ — активный центр.

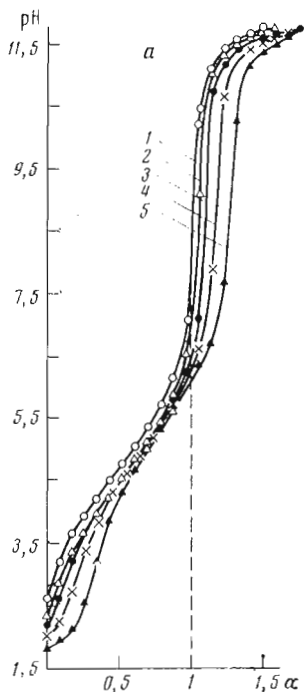
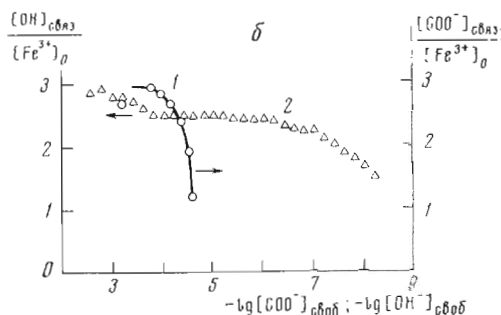


Рис. 1. Образование комплекса Fe^{3+} с ПАК: *a* — зависимость потенциометрического титрования ПАК от концентрации ионов Fe^{3+} : 1 — $[\text{Fe}^{3+}] = 0$, 2 — $[\text{Fe}^{3+}] = 1,35 \cdot 10^{-3}$, 3 — $[\text{Fe}^{3+}] = 2,4 \cdot 10^{-3}$, 4 — $[\text{Fe}^{3+}] = 5,4 \cdot 10^{-3}$, 5 — $[\text{Fe}^{3+}] = 1,1 \cdot 10^{-2}$ М ($[\text{ПАК}] = 0,1$ М, $[\text{NaCl}] = 0,7$ М, $[\text{NaOH}] = 0,4$ М, 25° , α — степень нейтрализации); *b* — кривые образования комплексов Fe^{3+} — ПАК (1) и Fe^{3+} — ПАК — $(\text{OH})_3$ (2) по Бьерруму из данных титрования (рис. 1, *a*)



лекса Fe^{3+} — ПАК. Кривая функции образования комплекса (рис. 1, *b*), построенная по Бьерруму [3], имеет крутой подъем до значения 3, что указывает на взаимодействие иона металла с тремя карбоксильными группами ПАК (с константой равновесия $4,6 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$). Различие в кривых титрования ПАК и комплексов Fe^{3+} — ПАК в области pH 6,5—10,5 (рис. 1, *a*) указывает на образование гидросокомплекса. Последовательное присоединение ионов OH^- к комплексу Fe^{3+} — ПАК (рис. 1, *b*, кривая 2) соответствует константам равновесия $K_1 \geq K_2 = 1,4 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}$, $K_3 = 2,9 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}$. Таким образом, предельное координационное число иона Fe^{3+} в комплексе Fe^{3+} — ПАК — $(\text{OH})_3$ равно 6. В гидросокомплексе ион Fe^{3+} остается связанным с карбоксильными группами в интервале pH 9—11, и при подкислении раствора он обратно переходит в негидролизованную форму. Комплексы Fe^{3+} с низкомолекулярными кислотами, включая дикарбоновые, например глутаровую, значительно менее устойчивы в растворе и уже в области слабых кислотных pH $\text{Fe}(\text{OH})_3$ выпадает из раствора. Это показывает, что большая устойчивость полимерного комплекса обусловлена, с одной стороны, образованием ионом Fe^{3+} трех координационных связей с карбоксильными группами ПАК и, с другой стороны, наличием свободных карбоксилатных анионов, препятствующих агрегации ионов Fe^{3+} и удерживающих полимерный комплекс в растворе. Возможность образования таких комплексов и обуславливает принципиальную и специфическую особенность полимерных носителей лигандных групп гомогенных металлсодержащих катализаторов.

На рис. 2 приведена зависимость скорости реакции разложения ПВ от концентрации ПМАК различных молекулярных весов. Наблюдающееся увеличение скорости реакции с повышением молекулярного веса кислоты, по-видимому, объясняется возрастающей устойчивостью комплекса Fe^{3+} — ПМАК, т. е. повышением вероятности связывания иона Fe^{3+} с тремя функциональными группами и уменьшением склонности к гидролизу.

Гидролиз комплекса Fe^{3+} — ПАК отражается в изменениях УФ-спектров. На рис. 3, *a* видно, что с ростом pH поглощение в коротковолновой области спектра падает, а в длинноволновой области спектра возрастает, проходя через изобестическую точку при λ 280 нм.

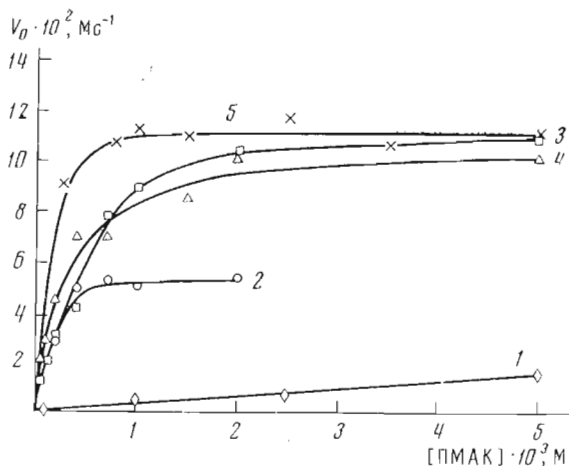


Рис. 2. Зависимость скорости реакции разложения ПВ от концентрации ПМАК разного молекулярного веса (M_n): 1 — глутаровая кислота, 2 — $M_n 3,6 \cdot 10^3$, 3 — $M_n 6,3 \cdot 10^3$, 4 — $M_n 1,3 \cdot 10^3$, 5 — $M_n 1,5 \cdot 10^6$. ($[Fe^{3+}] = 1,75 \cdot 10^{-6} M$, $[ЭДА] = 4,5 \cdot 10^{-3} M$, $[ПВ] = 10^{-1} M$, 20° , $pH 10,4$)

Каталитический комплекс Fe^{3+} — ПАК — ЭДА образуется при pH 9—10,5. Спектр негидролизованного комплекса удается наблюдать при отношении ЭДА и Fe^{3+} — ПАК, равном 10^4 и более. Максимум поглощения этого комплекса лежит в области 280—285 нм. Рост оптической плотности в спектре комплекса Fe^{3+} — ПАК — ЭДА в интервале длин волн 310—400 нм, наблюдаемый при уменьшении концентрации ЭДА, указывает на образование гидросокомплеса (рис. 3, б, кривые 2—5). Низкомолекулярный комплекс Fe^{3+} — ЭДА значительно менее устойчив к гидролизу, чем комплекс Fe^{3+} — ПАК — ЭДА. Он полностью гидролизует при $pH 10,5$ уже через минуту после его образования даже в том случае, когда концентрация ЭДА превосходит концентрацию ионов Fe^{3+} в 10^4 раз (рис. 3, б, кривая б).

На рис. 4 приведена зависимость, относительной каталазной активности различных низкомолекулярных и высокомолекулярных комплексов Fe^{3+} от времени их предварительного выдерживания в среде с $pH 10,5$ перед введением ПВ. Падение активности катализаторов обусловлено гидролизом комплексов.

Наименее устойчивы комплексы Fe^{3+} — ДЭА и Fe^{3+} — ЭДА (рис. 4, кривые 3, 4). Комплекс Fe^{3+} — ПАК — ЭДА значительно более устойчив к гидролизу и особенно тогда, когда в среде находится небольшое количество ПВ, что, вероятно, обусловлено ее присоединением к комплексу, конкурирующим с присоединением иона OH^- . Значения констант скоростей гидролиза комплексов Fe^{3+} — ДЭА, Fe^{3+} — ЭДА и Fe^{3+} — ПАК — ЭДА, рассчитанные по наклонам кривых на начальных участках (рис. 4) составили соответственно 840, 250 и $10 M^{-1} \cdot s^{-1}$. (Константы скоростей гидролиза рассчитаны в предположении, что в нулевой момент времени (~ 2 с) все ионы Fe^{3+} находятся в виде активных центров. В действительности же часть активных центров к моменту введения в реакцию систему ПВ уже гидролизована, поэтому приведенные значения констант несколько занижены). Константы скоростей гидролиза вычислены по уравнению

$$k_r = - \frac{dv/dt}{v [OH^-]} \quad (1)$$

Уравнение (1) получается из уравнений, описывающих скорость разложения ПВ

$$v = k_{кат} [АЦ] [ПВ]^n \quad (2)$$

и скорость гидролиза активных центров (АЦ)

$$-\frac{d[\text{АЦ}]}{dt} = k_r [\text{АЦ}] [\text{ОН}^-]. \quad (3)$$

Дифференцируя уравнение (2) по t , где t — время инкубирования комплексов в растворе в отсутствие ПВ, и ограничиваясь производной начальной

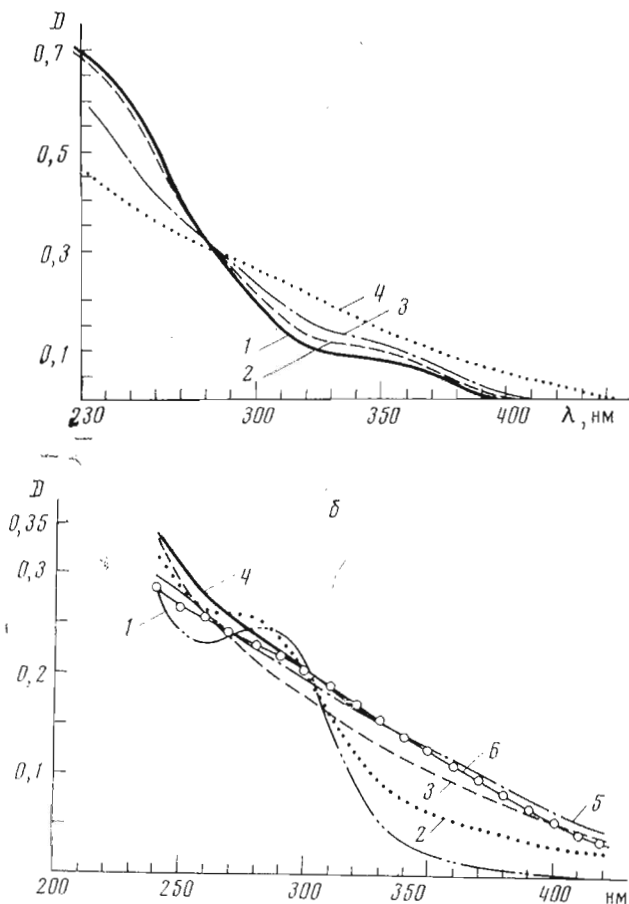


Рис. 3. Дифференциальные УФ-спектры разных комплексов: а — Fe^{3+} — ПАК в буфере ДЭА в зависимости от рН (в кювете сравнения ПАК, ДЭА): 1 — 2,1, 2 — 5,2, 3 — 7,2, 4 — 10,5 ($[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-4}$, $[\text{ПАК}] = 8 \cdot 10^{-3}$, $[\text{ДЭА}] = 5 \cdot 10^{-2}$ М, 22° , $l = 1$ см); б — Fe^{3+} — ПАК — ЭДА (1—5) и Fe^{3+} — ЭДА (6) в буфере ДЭА в зависимости от концентрации ЭДА (в кювете сравнения ПАК, ЭДА, ДЭА): 1 — $1,6 \cdot 10^{-1}$, 2 — $8 \cdot 10^{-2}$, 3 — $4 \cdot 10^{-2}$, 4 — $7,5 \cdot 10^{-3}$, 5 — 0 М, 6 — $[ЭДА] = 1,6 \cdot 10^{-1}$, $[\text{ПАК}] = 0$ М. ($[\text{Fe}^{3+}] = 2 \cdot 10^{-5}$, $[\text{ПАК}] = 8 \cdot 10^{-4}$, $[\text{ДЭА}] = 5 \cdot 10^{-2}$ М, рН 10,6, $l = 4$ см)

скорости реакции (dv_0/dt), т. е. не учитывая расход в реакции ПВ подставляем найденное выражение для $d[\text{АЦ}]/dt$ в уравнение (3), откуда получаем уравнение (1).

Каталитические центры в полимерном комплексе образуются в среде, содержащей ЭДА, и их концентрация зависит от соотношения констант скоростей присоединения к комплексу Fe^{3+} — ПАК молекул ЭДА и гидроксильных ионов. Увеличивая концентрацию ЭДА, можно в начальный момент времени добиться преимущественного связывания комплекса Fe^{3+} — ПАК с ЭДА. Однако, как это следует из данных, приведенных на рис. 4,

равновесие в этой системе смещено в сторону гидролиза каталитически активного комплекса. ПВ, вероятно, в форме иона HO_2^- является дополнительным конкурентом для ионов OH^- . Следовательно, чем более заполнена координационная сфера каждого иона Fe^{3+} и чем больше относительная доля таких образований в растворе, тем больше активных центров на полимерном носителе.

В связи с этим представляет интерес выяснить, какое количество присоединенных молекул ЭДА обуславливает активность каталитического центра данной реакции. Зависимость скорости реакции от концентрации ЭДА в растворе для трех различных рН представлена на рис. 5, а. Если учесть протонирование молекул ЭДА в растворах и полагать, что комплексообразующей является непротонированная форма, тогда естественно, что экспериментальные данные рис. 5, а, представленные в виде зависимости v_0 от концентрации непротонированных молекул ЭДА (рис. 5, б), ложатся на одну кривую. Некоторое отклонение от линейности на начальном участке кривых (рис. 5, а) указывает, что порядок реакции по ЭДА больше 1. Это может быть связано с тем, что в образовании каталитического комплекса участвуют 2 молекулы ЭДА. Кривая имеет точку перегиба, после которой порядок реакции становится меньше первого, что, вероятно, обусловлено постепенным заполнением координационной сферы ионов Fe^{3+} молекулами ЭДА. Когда же концентрация ЭДА в 10^4 раз превышает концентрацию Fe^{3+} , скорость реакции достигает предела. При этих же соотношениях ЭДА — Fe^{3+} не происходит дальнейших изменений в УФ-спектрах комплекса Fe^{3+} — ПАК — ЭДА (рис. 3, б, 1). Совокупность приведенных данных показывает, что образование каталитических комплексов заканчивается при этих концентрациях ЭДА. Учитывая вышесказанное и полагая, что каталитический комплекс образуется при последовательном присоединении к комплексу Fe^{3+} — ПАК двух молекул ЭДА с константами равновесия $1/K_{s_1}$ и $1/K_{s_2}$ (M^{-1}), можно выразить зависимость концентрации каталитического комплекса от концентрации ЭДА следующим образом:

$$[\text{АЦ}] = \frac{[\text{Fe}^{3+} - \text{ПАК}] [\text{ЭДА}]_0^2}{K_{s_1} K_{s_2} + K_{s_2} [\text{ЭДА}]_0 + [\text{ЭДА}]_0^2} \quad (4)$$

Подставляя уравнение (4) в уравнение (2), получим

$$-\frac{d[\text{ПВ}]}{dt} = \frac{k_{\text{кат}} [\text{ПВ}]^n [\text{Fe}^{3+} - \text{ПАК}] [\text{ЭДА}]_0^2}{K_{s_1} K_{s_2} + K_{s_2} [\text{ЭДА}]_0 + [\text{ЭДА}]_0^2} \quad (5)$$

Рассмотрим предельные случаи. При малых концентрациях ЭДА можно принять, что $[\text{ЭДА}]_0^2 \ll K_{s_1} K_{s_2} + K_{s_2} [\text{ЭДА}]_0$ и, следовательно, порядок реакции по $[\text{ЭДА}]_0$ будет $1 < n < 2$. При больших концентрациях ЭДА $K_{s_1} K_{s_2} \ll K_{s_2} [\text{ЭДА}]_0 + [\text{ЭДА}]_0^2$. В этом предельном случае $0 < n < 1$. О. а у а з а ш и л а приближения позволяют произвести спрямление уравнения

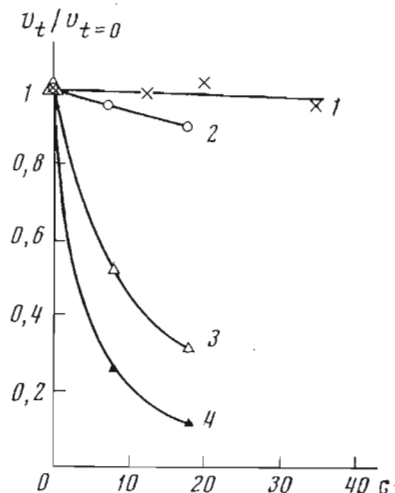


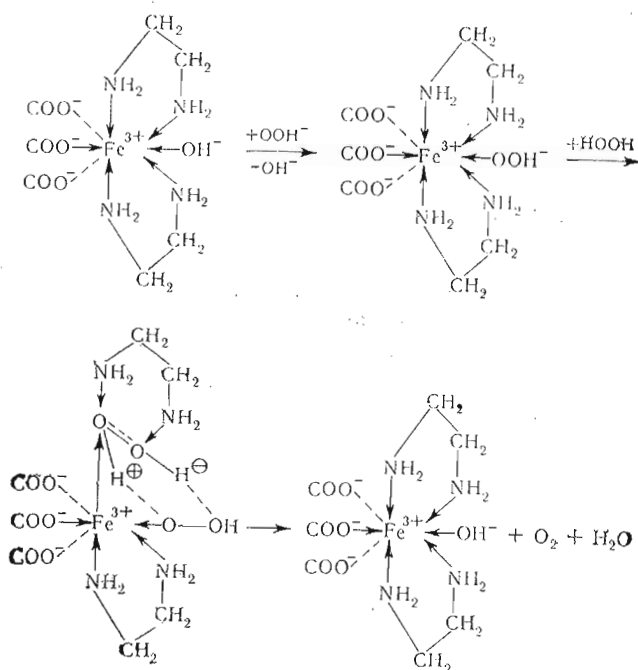
Рис. 4. Зависимость $v_t/v_{t=0}$ от времени инкубации катализаторов в буферном растворе ДЭА: 1 — Fe^{3+} — ПАК — ЭДА — ПВ, 2 — Fe^{3+} — ПАК — ЭДА, 3 — Fe^{3+} — ЭДА, 4 — Fe^{3+} ($[\text{Fe}^{3+}] = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, $[\text{ПАК}] = 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{ЭДА}] = 8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{ДЭА}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{ПВ}] = 0,1 \text{ M}$, рН 10,4, 20°)

(5) в координатах

$$\frac{[\text{Fe}^{3+} - \text{ПАК}] [\text{ЭДА}]_0}{v_0} = \frac{1}{[\text{ЭДА}]_0} \quad \text{и} \quad \frac{[\text{Fe}^{3+} - \text{ПАК}]}{v_0} = \frac{1}{[\text{ЭДА}]_0}$$

По отрезкам, отсекаемым на осях, можно определить значения констант K_{s1} , K_{s2} и $k_{\text{кат}}$. Спрямленная зависимость v_0 от $[\text{ЭДА}]$ (рис. 5, б) в указанных выше координатах представлена на рис. 5, в и г. Определены следующие значения констант: $K_{s1} = 7,1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $K_{s2} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $k_{\text{кат}} = 3,6 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Таким образом, присоединение молекул ЭДА к комплексу $\text{Fe}^{3+} - \text{ПАК}$ происходит в 2 стадии, причем 2-я молекула связана в комплексе в 35 раз слабее входящей в комплекс $\text{Fe}^{3+} - \text{ПАК}$ 1-й молекулы.

На основании изложенного можно допустить, что активные центры данного катализатора представляют собой комплекс, включающий карбоксилатные анионы полимерной молекулы, ион Fe^{3+} и 2 молекулы ЭДА. Связывание двух молекул ПВ в промежуточном комплексе, по-видимому, осуществляется как непосредственно с ионом Fe^{3+} , так и с атомами азота ЭДА. Гипотетическая структура комплекса следующая:



Предполагается 6- или 8-координационный комплекс. Точнее ответить на вопрос о координационном числе иона Fe^{3+} в данном комплексе на основании полученных результатов не представляется возможным. В случае 6-координационного комплекса 2 карбоксильных аниона должны быть вытеснены молекулами ЭДА. Существование 8-координационного Fe^{3+} показано в случае гидроксополиядерных комплексов $\text{Fe}^{3+} - \text{ЭДТА}$ [4]. Важная роль одной из молекул ЭДА заключается в обеспечении определенного пространственного расположения двух молекул ПВ. Вместе с тем взаимодействие ПВ — ЭДА облегчает одновременный перенос гидрид-иона и протона от одной молекулы ПВ к другой.

Следует отметить, что присоединение 2-й молекулы ЭДА, без которой невозможно эффективное функционирование каталитического центра, может происходить двумя способами: взаимодействием ЭДА с комплексом $\text{Fe}^{3+} - \text{ПАК} - \text{ЭДА}$ или же взаимодействием с тем же комплексом в комплексе ЭДА — ПВ. Существование последних в водном растворе было об-

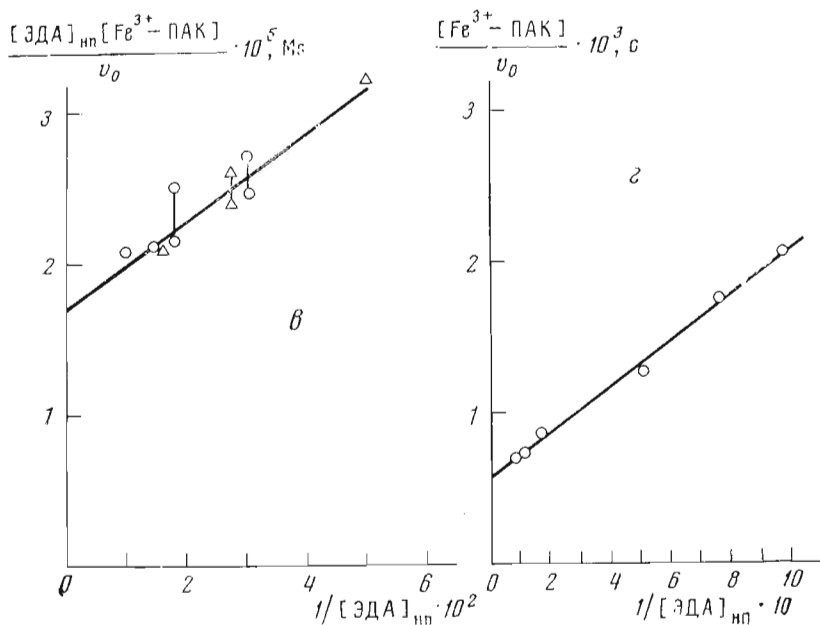
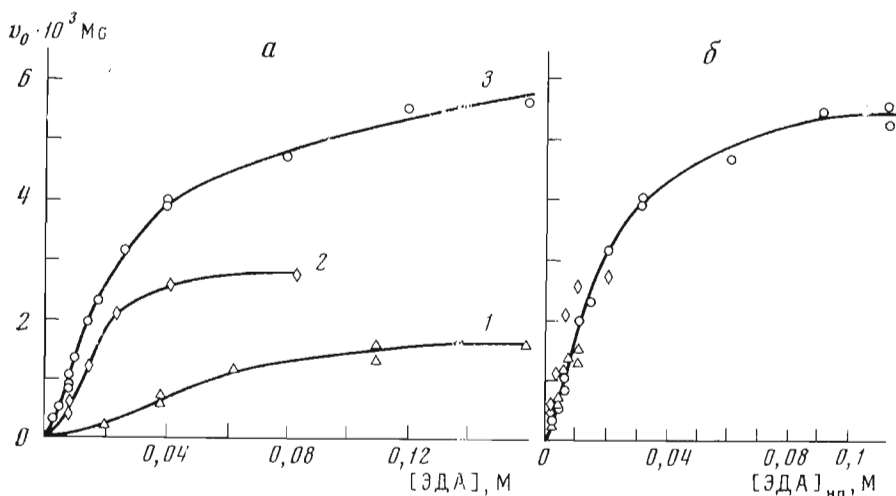


Рис. 5. Зависимость скорости реакции разложения ПВ от концентрации ЭДА: *a* — в расчете на общую концентрацию ЭДА; *b* — в расчете на концентрацию непротонированного ЭДА ($[ЭДА]_{\text{нп}}$); *c* и *d* — то же, что *a* и *b* соответственно в координатах $[ЭДА]_{\text{нп}}$ и $[Fe^{3+} - ПAK]/v_0 - 1/[ЭДА]_{\text{нп}}$ и $[Fe^{3+} - ПAK]/v_0 - 1/[ЭДА]_{\text{нп}}$ ($[Fe^{3+}] = 4 \cdot 10^{-6}$, $[ПAK]_0 = 8 \cdot 10^{-4}$, $[ПВ] = 5 \cdot 10^{-2}$, $[ДЭА] = 5 \cdot 10^{-2}$ М, 22° , рН 1 — 0,9, 2 — 9,5, 3 — 10,5)

наружено в работе [2], однако независимо от того, по какому из вариантов идет образование промежуточного состояния, функция ЭДА в нем одна и та же.

Процесс формирования активного центра, как было показано, в значительной степени определяется свойствами среды и, в частности, рН, от которого зависит пассивация аминогрупп ЭДА за счет их протонирования и гидролиз ионов Fe^{3+} . Отсюда следует, что подбором рН могут быть созданы оптимальные условия формирования каталитических центров.

Экспериментальная часть

ПВ (30%-ный водный раствор) дважды перегоняли в кварцевой посуде. ЭДА и ДЭА — коммерческие реактивы в виде 50%-ных растворов — концентрировали и очищали от примесей металлов перегонкой над трилоном Б. Буферной системой служил раствор ДЭА концентрации $5 \cdot 10^{-2} \text{M}$, доведенный до требуемого pH 1н. HClO_4 . Воду, деионизованную на ионообменных колонках, дополнительно перегоняли. Источником ионов Fe^{3+} служила соль $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$, полученная из FeCl_3 и очищенная по методике [5]. Растворы готовили в разбавленной (pH 1,5—2,0) HClO_4 . ПАК и ПМАК получали полимеризацией соответствующих мономеров в диоксане при 60° при иницировании перекисью бензоила [6]. Для получения комплексов с Fe^{3+} использовали ПАК с $\bar{M}_w = 5 \cdot 10^4$ и ПМАК с $\bar{M}_w = 1,5 \cdot 10^5$ [6]. Олигомеры ПМАК получали деструкцией ее 1%-ного водного раствора при облучении нефилтрованным светом от ультрафиолетового источника ПРК-4 в течение 10—60 мин. Облученные растворы подвергали фракционированию на колонках высотой 100 см с сефадексом G-25 («тонкий»). Молекулярные веса фракций ПМАК определяли методом изотермического испарения. Были выбраны олигомеры, в которых число карбоксильных групп соответствовало числу входящих в них мономерных звеньев, что было установлено методом потенциометрического титрования.

Комплексы Fe^{3+} — ПАК, Fe^{3+} — ПМАК и Fe^{3+} — глутаровая кислота получали и хранили в виде водных растворов при pH 2,0 (HClO_4). Концентрация Fe^{3+} в растворах, используемых для получения комплекса с кислотами, не превышала $8 \cdot 10^{-5} \text{M}$. Такой раствор Fe^{3+} перед приготовлением комплекса с ПАК выдерживали при комнатной температуре в течение суток. Если использовать концентрации Fe^{3+} на 2—3 порядка выше или разбавленные растворы металла не выдерживать до сливания с ПАК в кислой среде, то активность получаемого катализатора оказывается ниже, особенно в случае катализатора Fe^{3+} — ЭДА. Исходя из того, что в кислых концентрированных растворах ионы Fe^{3+} существуют в виде полимерных форм [7], выдерживание в течение суток при значительно меньших концентрациях, вероятно, приводит к образованию мономерной формы Fe^{3+} . Комплексы мономерного Fe^{3+} с ПАК или с ЭДА координационно более насыщены и более устойчивы к гидролизу, чем аналогичные комплексы полимерного Fe^{3+} .

Измерения pH и титрование аминов и исследуемых комплексов проводили на pH-метре «pH-340» в термостатированном сосуде в атмосфере аргона. УФ-спектры комплексов фиксировали на спектрофотометре марки «Specord» (ГДР) со временем записи спектров 1,5 мин.

За кинетикой разложения ПВ следили путем остановки реакции серной кислотой через определенные промежутки времени с момента начала реакции, начиная с 2 с, и титрованием непрореагировавшей ПВ титрованным раствором KMnO_4 . Катализатор и ПВ приливали из шприц-пипеток в термостатированный сосуд, содержащий раствор ЭДА в буферном растворе ДЭА, при интенсивном перемешивании. Скорости перемешивания раствора составляли 6—10 об/с; при этом скорость реакции не зависела от скорости перемешивания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Капаячан 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, 1495—1498.
3. Бьеррум Я. (1961) Образование аминов металлов в водном растворе, стр. 106, Изд. ИЛ, М.
4. Качанова Ж. П., Козлов Ю. Н., Пурмаль А. П. (1969) Ж. физ. химии, 43, 2680—2681.

5. Шамб У., Соттерфильд Ч., Вотворс Р. (1958) Перекись водорода, стр. 462, Изд. ИЛ, М.
6. Popoff S., Fleharty B., Hanson L. (1931) J. Amer. Chem. Soc., 53, 1943.
7. Комплексонометрия (1958) Сб. переводов (под ред. Шварценбаха), стр. 72, «Химия», М.

Поступила в редакцию
12.XI.1974

ON THE MECHANISM OF ACTIVE SITE FORMATION IN THE POLYMER CATALYST REPRESENTING A CATALASE MODEL

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

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

A study was made on the structure of the active centres of the synthetic polymer catalyst which decomposes hydrogen peroxide and consists of Fe^{3+} ions, polyacrylic acid (PAA) and ethylenediamine (EDA). One Fe^{3+} ion interacts with three carboxylate anions, equilibrium constant being equal to $4.6 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$. In alkaline media the Fe^{3+} -PAA complex transforms to the hydroxy complex $\text{Fe}^{3+}(\text{COO}^-)_3(\text{OH}^-)_3$. At pH 9-10.5 and $[\text{EDA}] \gg \gg [\text{OH}^-]$, the Fe^{3+} -PAA-(EDA)₂ complex is formed which converts then to hydroxy complex. The stability of the former is enhanced by the addition of hydrogen peroxide, due to its competition as HO_2^- with OH^- in the Fe^{3+} coordination sphere. The mechanism was proposed which involves the complex formation between the catalyst active site and one or two hydrogen peroxide molecules.