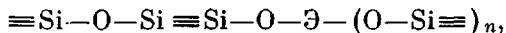


Возникающий заряд регистрировали на экране двухлучевого осциллографа СИ-7, при этом максимальное значение исследуемого сигнала наблюдали при разгружении образца после отскока шара (рисунок).

Интересно отметить, что механические смеси полидиметилсилоксана с соединениями бора, железа, алюминия и бериллия, моделирующие состав элементосилоксановых полимеров, не проявляют пьезоэлектрических свойств.

Наличие пьезоэлектретного эффекта в полигетеросилоксанах связано, вероятно, с межмолекулярной делокализацией неподеленных электронных пар кислорода на вакантные орбиты гетероатома по схеме:



где $n = 1,2$; $\mathcal{E} = \text{B}, \text{Al}, \text{Fe}, \text{Be}$

Поступило редакцию
9 VII 1968

И. Я. Поддубный, Л. А. Митрофанов,
В. Ф. Евдокимов

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Коcharян, Х. Б. Пачаджян, Докл. АН АрмССР, 36, 277, 1963.
2. Н. М. Коcharян, Х. Б. Пачаджян, Ш. А. Мхитарян, Изв. АН АрмССР, Физика, 1, 217, 1966.
3. Н. Н. Сирота, М. И. Данилевич, А. Г. Сирота, В. П. Шиманская, Докл. АН БССР, 2, 413, 1958.
4. В. Е. Гуль, Г. А. Лущейкин, Б. А. Догадкин, Докл. АН СССР, 149, 302, 1963.
5. Г. А. Лущейкин, В. Е. Гуль, Б. А. Догадкин, Коллоидн. ж., 25, 334, 1963.

УДК 678.01:54

МОДЕЛИ КАТАЛАЗЫ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Глубокоуважаемый редактор!

Использование метода моделирования для изучения катализаторов, действие которых основывается на принципах ферментативных систем, является продуктивным прежде всего потому, что такие искусственные системы, будучи относительно несложного строения, доступны для подробного физико-химического изучения. Нами в качестве моделируемого ферmenta была выбрана каталаза — фермент, обладающий высокой биокатализической активностью в реакции разложения перекиси водорода, строение катализитического центра которого известно [1]. Низкомолекулярной моделью каталазы являлись комплексы трехвалентного железа (Fe^{3+}) с этилендиамином (ЭДА), триэтилентетрамином (ТЭТА) и бутиламином (БА).

Высокомолекулярными моделями каталазы служили комплекс Fe^{3+} с полиэтиленимином (ПЭИ), а также смешанные комплексы некоторых водорастворимых полимеров полиакриловой (ПАК) и полиметакриловой (ПМК) кислот и др. с Fe^{3+} и ЭДА, ТЭТА и БА. Реакцию разложения H_2O_2 изучали в условиях гомогенного катализа в водном растворе при 21° . Скорость реакции измеряли манометрически по выделению O_2 . Установлено, что высокомолекулярные катализаторы на основе ПАК, ПМК, Fe^{3+} , ЭДА и ТЭТА, а также ПЭИ и Fe^{3+} существенно эффектив-

тивнее низкомолекулярных систем ЭДА — Fe³⁺ и ТЭТА — Fe³⁺ и по активности приближаются к каталазе. В то же время полимеры, не содержащие карбоксильных групп: поливиниловый спирт, поли-4-винилпирдин, не оказывают влияния на скорость разложения H₂O₂ комплексами ЭДА — Fe³⁺ и ТЭТА — Fe³⁺.

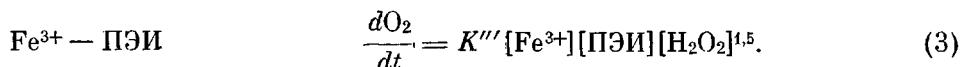
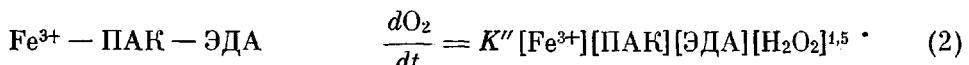
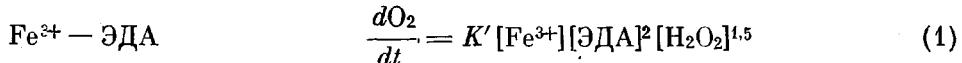
Причина высокой активности катализаторов на основе поликислот заключена в образовании активных центров иного строения, чем в случае

Константы скоростей k_3 и K_s

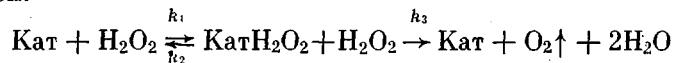
Катализатор *	k_3 , л/моль·сек	K_s	pH
Fe ³⁺ — ПАК — ЭДА	2,3010 ⁵	0,08	10,4
Fe ³⁺ — ПЭИ	3,2510 ³	0,087	9,4
Fe ³⁺ — ЭДА	6,30	0,04	10,4
Каталаза	3—9·10 ⁶	0,027	7,0

* Концентрация веществ (моль/л): Fe³⁺ = 5·10⁻⁶; ЭДА = 10⁻²; ПЭИ = 1,8·10⁻²; ПАК = 2·10⁻³.

указывают на одинаковый механизм разложения H₂O₂, несмотря на различное строение активных центров и их различную активность



Полученные результаты могут быть описаны кинетической схемой, состоящей из двух последовательных реакций, из которых одна является равновесной:



В условиях стационарной концентрации комплекса Кат : H₂O₂ и [H₂O₂] ≫ [Кат] выражение для скорости реакции запишется как:

$$\frac{d\text{O}_2}{dt} = k_3 [\text{КатH}_2\text{O}_2] [\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{k_1 k_3 [\text{Кат}]_0 [\text{H}_2\text{O}_2]^2}{k_2 + (k_1 + k_3) [\text{H}_2\text{O}_2]}. \quad (4)$$

Из зависимости начальных скоростей реакции от концентрации H₂O₂ по уравнению (4) можно определить константы скоростей k_3 и $k_2 / k_1 = K_s$ (константа равновесия фермент — субстратного комплекса), если предположить, что $k_1 \gg k_3$ (условия стационарности) и что $k_2 \gg k_3$ (реакция, определяемая k_3 , является лимитирующей стадией). Эти результаты в сравнении со значениями k_2 и K_m * для каталазы [2—4] приведены в таблице.

* $K_m = K_s + k_3 / k_1$.

Как видно из таблицы, k_3 для полимерных катализаторов существенно больше k_3 для низкомолекулярного катализатора и всего в 10 раз меньше константы скорости второго порядка для каталазы. Подробное изложение и анализ результатов этого исследования публикуются.

Поступило в редакцию
1 VIII 1968

A. T. Капанчан, B. C. Пшежецкий,
B. A. Кабанов

ЛИТЕРАТУРА

- P. Nickolls, G. R. Schonbaum, Enzymes 2^d ed. Vol. 4, p. 147, 1963.
- R. K. Bonnichen, B. Chance, H. Theorell, Acta Chem. Scand., 1, 685, 1947.
- E. F. Hartree, Methods in Plant Analysis, Vol. IV, p. 197, Springer — Verlag, Berlin, 1955.
- R. F. Beers, I. W. Sizer, J. Biol. Chem., 195, 133, 1952.

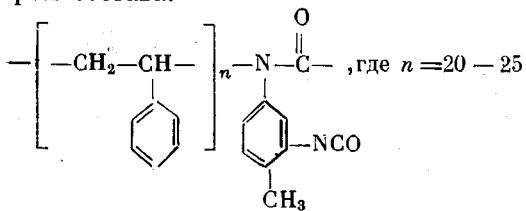
УДК 541.64:678.(66+746)

К ВОПРОСУ ОБ ИССЛЕДОВАНИИ РЕАКЦИИ СТИРОЛ — ИЗОЦИАНАТ

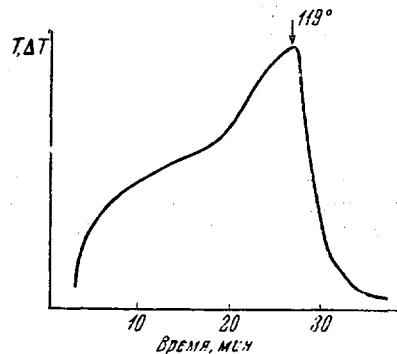
Глубокоуважаемый редактор!

Нами была обнаружена возможность сополимеризации стирола с 2,4-толуилендиизоцианатом (ТДИ) в присутствии перекисных инициаторов. Реакция сополимеризации проходит уже при комнатной температуре. Термостатированием при 100° смеси стирола с ТДИ в присутствии 1,5% смеси перекиси бензоила и гидроперекиси изопропилбензола в соотношении 1 : 1 в течение 3 час. получен сополимер (выход 15%) бледно-желтого цвета, хрупкий, с т. пл. 115—120° и характеристической вязкостью в диоксане $[\eta] = 0,235$.

Элементарный, функциональный и ИК-анализы выделенного продукта указывают, что он является сополимером состава:



Найдено, %: C 90,7; H 7,7; N 1,25; NCO 1,73
Вычислено, %: C 90,4; H 7,4; N 1,24; NCO 1,78



Термограмма смеси стирол — изоцианат в присутствии перекисных инициаторов

ИК-спектр содержит характеристическую полосу валентных колебаний свободных изоцианатных групп с максимумом 2280 см^{-1} . Карбонильное колебание связи $-\text{N}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$ представлено полосой 1730 см^{-1} , что наблюдается у замещенных амидов [1]. Связь $-\text{C}-\text{N}-$ характеризуется полосами 1280 и 1320 см^{-1} .

Методом дифференциального термического анализа подтверждено прохождение реакции сополимеризации стирола с ТДИ. Термограмма характеризуется четким экзотермическим пиком с максимумом при 119° (рисунок).

Реакционноспособные сополимеры подобного типа могут представлять большой интерес для последующих химических превращений.

Поступило в редакцию
26 IX 1968

C. И. Омельченко, B. Г. Матюшова

ЛИТЕРАТУРА

- C. G. Overberger, S. Ozaki, H. Mukamal, J. Polymer Sci., B2, 627, 1964.