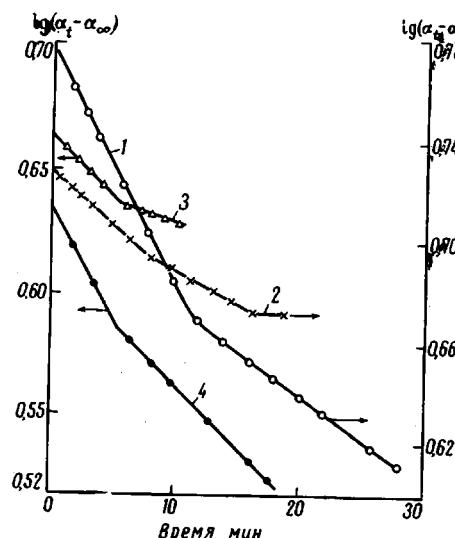


МУТАРОТАЦИЯ α -D-ГЛЮКОЗЫ, КАТАЛИЗИРУЕМАЯ СОПОЛИМЕРОМ 2-ВИНИЛПИРИДИНА И ВИНИЛОВОГО СПИРТА

В. С. Лившиц, Е. И. Клабуновский

Успех применения синтетических полиэлектролитов для катализа расщепления сложных эфиров [1, 2] побудил нас к применению аналогичных полимерных катализаторов к другому типу реакций — изомерному превращению α -формы D-глюкозы в β -форму. Особенностью этой реакции, ускоряемой широким кругом кислот и оснований, является то, что специфический фермент — мутаротаза — как катализатор лишь в 1,5 раза более эффективен, чем чистая вода [3], а полиакриловая кислота по активности не отличается от своего низкомолекулярного аналога — пропионовой кислоты [4].



Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых мутаротации глюкозы в присутствии сopolимера ВП—ВА при 20°

Условия проведения опытов (концентрация глюкозы, г/д; pH; концентрация сopolимера, г/д соответственно): 1 — 56,2; 7,0; 0,419; 2 — 59,3; 7,6; 0,1378; 3 — 3,7; 7,8; 0,00868; 4 — 59,3; 9,2; 0,0289

активность ВП — ВА, ГВП (и ОЭП) оценивали по величине эффективной константы скорости первого порядка ($k_{\text{эфф}}$), представляющей собой разность констант скорости для прямой и обратной реакций, катализируемых водой (спонтанная реакция), протоном, гидроксильной группой и полимером. Основные экспериментальные результаты сводятся к следующему.

В области частичной ионизации ВП — ВА в воде его активность заметно возрастает ($k_{\text{эфф}} = 22,8 \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹ при pH 4,7), в то время как в отсутствие полимера скорость реакции имеет постоянное значение в интервале pH 2,3—6,9 ($k_{\text{эфф}} = 14,6 \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹). В смесях метанол — вода ВП — ВС сохраняет заметную активность, тогда как скорости реакции в присутствии ГВП и ОЭП*, практически совпадают в этих условиях со скоростью спонтанной реакции.

Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых в опытах при 20° претерпевают при малых конверсиях заметный излом (см. рисунок), не наблюдающийся, если реакция проводится при 36° и выше.

* В воде этот катализатор близок по активности к ВП — ВС и мутаротазе.

При 44° $k_{\text{эфф}}$ сохраняет свое значение ($54,9 \cdot 10^{-3}$ мин $^{-1}$ при pH 7,2) при трехкратном увеличении концентрации сополимера.

Указанные особенности могут быть поняты, если учесть макромолекулярную природу ВП — ВА, допускающую сближение в пределах одной молекулы ионизованных (кислых) и неионизованных звеньев (см., например, [5]). Это может обеспечить «пуш — пульну» передачу протона от катализатора к субстрату и обратно. Влияние замены растворителя на скорость связано, по-видимому, с конформационными изменениями в ВП — ВА, что следует из полученных нами вискозиметрических данных.

Вычисленные из температурной зависимости константы скорости для начального («быстрого») периода реакции параметры активации ($\Delta H^\neq = 12,9$ ккал/моль; $\Delta S^\neq = -19,6$ э. е.), а также резкое понижение оптической плотности в максимуме поглощения (263 мк) пиридиновых ядер в ВП — ВА при добавлении раствора глюкозы и обнаруженный эффект насыщения высокомолекулярного катализатора по субстрату при 44° могут служить косвенным указанием на образование комплекса полимер — субстрат, характерное для ферментативного катализа.

Авторы выражают глубокую благодарность В. А. Кабанову за ценные советы при обсуждении результатов и Е. Ф. Развадовскому за любезное предоставление препарата ОЭП.

Выводы

Исследовано катализическое действие сополимера 2-винилпиридинина с виниловым спиртом в реакции мутаротации α -D-глюкозы в связи с особенностями макромолекулярной природы катализатора.

Институт органической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
26 III 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Э. Кирш, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A10, 349, 1968.
2. C. G. Overberger, J. C. Salamone, S. Yaroslav, Amer. Chem., Soc. Polymer Preprints, 9, 136, 1968.
3. R. Bentley, D. S. Bhatte, J. Biol. Chem., 235, 1219, 1225, 1960.
4. T. Tsuruta, H. Kawahara, M. Hojo, J. Macromolec. Chem., 1, 407, 1966.
5. R. L. Letsinger, T. J. Savereide, J. Amer. Chem. Soc., 84, 3122, 1962.

УДК 678.675

АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИИМИДЫ С БОКОВЫМИ ФЕНИЛЬНЫМИ И ЦИКЛОГЕКСИЛЬНЫМИ ГРУППИРОВКАМИ

[С. Н. Харьков, З. Н. Лаврова, А. С. Чеголля,
Е. П. Корсаков

Эффективным способом модификации свойств полииimidов, в частности придания им растворимости в органических растворителях, является предложенный Коршаком и др. [1, 2] метод введения в полииimidную цепь боковых группировок, обладающих значительным объемом и полярностью. Синтез таких полииimidов может быть осуществлен в одну стадию, что позволяет избежать стадии термической циклодегидратации, обязательной при получении полииimidов из соответствующих полииамидокислот [3] и отличающейся рядом специфических трудностей.