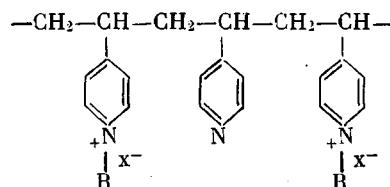


**О ПРИРОДЕ АКТИВНОГО ЦЕНТРА  
ПОЛИМЕРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРОЛИЗА НА ОСНОВЕ  
КВАТЕРНИЗОВАННЫХ ПОЛИВИНИЛПИРИДИНОВ**

*Глубокоуважаемый редактор!*

В ряде работ [1—7] нами описаны и интерпретированы свойства полимерных катализаторов расщепления сложных эфиров, представляющих собой поливинилпиридины, частично алкилированные различными галоидалкилами, общей формулой



В этих работах утверждалось, что катализ ведут неалкилированные пиридиновые ядра, выполняющие функцию нуклеофильных центров ( $\text{pK}_a$ , определенное кинетически,  $\sim 6$ ). Однако исследования, проведенные нами в самое последнее время (масс-спектрометрия летучих продуктов, детальный анализ ИК-спектров, прецезионная гельфильтрация), показывают, что последнее утверждение ошибочно. В действительности, в различных случаях мы имеем дело с двумя типами нуклеофильных центров. В одних случаях ими оказываются молекулы гидроксиламина, сорбированные полимерами, в других — фрагменты —  $\text{NH}-\text{OH}$ , ковалентно связанные с цепочкой ( $\text{pK}_a \approx 6$ ). И те и другие в малых количествах образуются из нитрометана в ходе алкилирования в смеси нитрометана с метанолом (обычный растворитель для кватернизации поливинилпиридинов). Причиной этому является очень медленная реакция превращения нитрометана под влиянием следов галоидалкилов.

Таким образом, оценка величин «полимерных эффектов» путем отнесения отношения констант  $k_2 / K_m$  к константам скорости гидролиза соответствующих субстратов этилпиридином лишена оснований.

В ближайшее время мы предполагаем опубликовать подробные данные о роли конформационного состояния описанных полимеров и о полимерных эффектах в катализе, пересмотрев ранее высказанные соображения в свете вновь полученных данных.

*B. A. Кабанов, Ю. Э. Кирш, И. М. Паписов,  
B. П. Торчилин*

Поступило в редакцию  
1 III 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Э. Кирш, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 177, 112, 1967.
2. Ю. Э. Кирш, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А10, 349, 1968.
3. С. К. Плужников, Ю. Э. Кирш, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 185, 843, 1969.
4. Ю. Э. Кирш, С. К. Плужников, Т. С. Шомина, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А12, 186, 1970.
5. Ю. Э. Кирш, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, 185, 1109, 1970.
6. В. А. Кабанов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 16, 450, 1971.
7. В. П. Торчилин, Т. А. Маклакова, И. М. Паписов, Ю. Э. Кирш, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., Б14, 5, 1972.