

удлинения и больший модуль упругости. Это обстоятельство свидетельствует в пользу структурирования под действием света. Кроме того, повышение степени имидизации в случае комбинированного воздействия тепла, видимого и УФ-излучения на образцы пленки ПАК-I может происходить за счет быстрого разрушения и удаления остатков ДМФ, применяемого в качестве растворителя при синтезе ПАК.

ЛИТЕРАТУРА

1. Родэ В. В., Яров А. С., Рафиков С. Р. Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 12, с. 2168.
2. Alvino W. M. J. Appl. Polymer Sci., 1971, v. 19, № 9, p. 2123.
3. Термо-, жаростойкие и негорючие волокна/Под ред. Конкина А. А. М.: Химия, 1978. 422 с.
4. Амелин А. В., Глаголева Ю. А., Поздняков О. Ф., Регель В. Р. Приборы и техника эксперимента, 1968, № 4, с. 152.
5. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1964. 560 с.
6. Адррова Н. А., Бессонов М. И., Лайус Л. А., Рудаков А. П. Полиимида – новый класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1968. 210 с.

Физико-технический институт
им. С. У. Умарова АН ТаджССР

Поступила в редакцию
7.VII.1981

УДК 541(64+127):547(416+551)

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СОПОЛИМЕРА N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА И *n*-АЛЛИЛОКСИБЕНЗАЛЬДЕГИДА С НЕКОТОРЫМИ АМИНАМИ

Коршак В. В., Штильман М. И., Залукаева Т. П.,
Джабаров Ф. З.

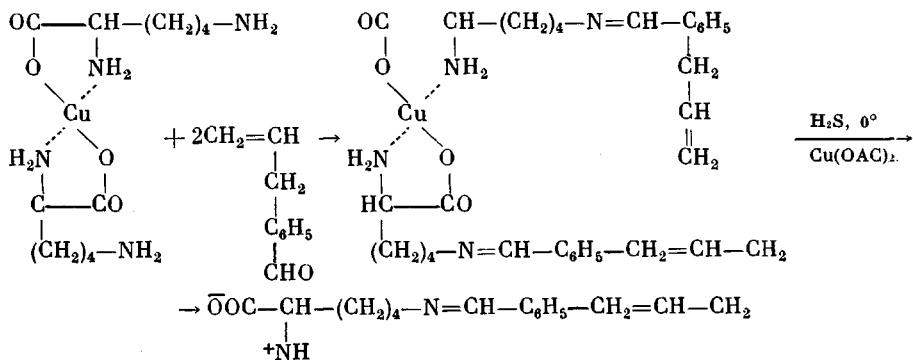
В данной работе изучена кинетика взаимодействия синтезированного ранее [1] сополимера N-винилпирролидона и *n*-аллилоксибензальдегида с L-лизином и метиламидом N^ε-ацетиллизина, моделирующими реакционноспособные участки белковых макромолекул¹.

Большой интерес, по нашему мнению, представляло исследование реакционной способности синтезированного сополимера с точки зрения его низкой блочности по реагирующему звену, позволяющей свести к минимуму эффект влияния соседних звеньев на кинетику процесса и выявить влияние других особенностей полимерного строения, если таковые имеются.

Взаимодействие альдегидов с аминами носит довольно сложный характер. Наряду с образованием оснований Шиффа этот процесс может сопровождаться при некоторых условиях декарбоксилированием α-замещенных продуктов по реакции Милларда [2]. Особенно осложняется взаимодействие альдегидов с участием диаминокарбоновых кислот, таких, как L-лизин. Существование в последнем α- и ε-аминогрупп предопределяет принципиальную возможность образования двух азометиновых производных состава 1 моль амина – 1 моль альдегида и одного азометинового производного состава 1 моль аминокислоты – 2 моля альдегида. Для доказательства преобладания реакционной способности в данном случае ε-аминогруппы L-лизина с 1 молем карбонильного реагента нами был синтезирован низкомолекулярный *n*-аллилоксибензалиден-L-лизин неизвестной структуры. Это основание Шиффа было превращено в характерный нерастворимый медный комплекс N^ε-*n*-аллилоксибензалиден-L-лизина, который оказался идентичен соединению, полученному при конденсации *n*-аллилоксибензальдегида с медной солью L-лизина. Так, при разложении этого комплекса

¹ Был использован сополимер с содержанием альдегидных звеньев 9,06 мол.% и *M*=31 000.

сероводородом был получен тот же самый *n*-аллилоксибензилиден-*L*-лизин. Поскольку реакционная способность α -аминогруппы понижена наличием в *L*-лизине цвтер-иона и совсем подавлена в медном комплексе, следовательно, позиция бензальной группы — ξ -аминогруппа *L*-лизина. При этом данные элементного анализа соответствовали продукту присоединения по одной аминогруппе.



Таким образом, реакция карбонильной группы сополимера N-винилпирролидона и *n*-аллилоксибензальдегида с *L*-лизином проходит по ξ -аминогруппе последнего.

Для изучения кинетики реакции был использован метод потенциометрического титрования аликовотных проб реакционной смеси с целью количественного определения не вступившего в реакцию *L*-лизина.

Ранее было показано, что реакция некоторых полимерных альдегидов с аминокислотами является бимолекулярной [3].

Порядок реакции сополимера N-винилпирролидона и *n*-аллилоксибензальдегида с *L*-лизином был определен по каждому из компонентов при проведении реакции в буферном растворе при pH 7,6. Соответствующие построения показали, что в начальный момент порядок реакции по альдегиду равен 1,07, а по *L*-лизину — 0,98, т. е. приближается к единице. Поэтому уравнение скорости реакции может быть записано следующим образом:

$$w = k[\text{альдегид}] \cdot [\text{лизин}],$$

где w — скорость реакции, моль/л; k — эффективная константа скорости, л/моль·с; [альдегид] — концентрация альдегидных звеньев, моль/л; [лизин] — концентрация полимерного *L*-лизина, моль/л.

Для выбора оптимальных областей pH, в которых взаимодействие альдегидсодержащего сополимера с *L*-лизином происходит с наибольшей скоростью, нами была изучена кинетика процесса в диапазоне pH 6,2—9,15.

Для определения точности эксперимента константу скорости реакции в буферном растворе с pH 7,6 рассчитывали по четырем опытам и вычисляли доверительный интервал с учетом критерия Стьюдента.

На рис. 1 приведены зависимости степени превращения от времени для различных pH.

Как известно, образование азометиновых производных протекает более интенсивно в кислой среде. Эти данные были получены в условиях проведения реакции, сопровождающейся удалением образовавшейся воды [4]. В данном случае сначала при понижении pH от 9,15 до 7,6 также наблюдалось увеличение скорости реакции. Однако при дальнейшем уменьшении значения pH от 7,6 до 7,0; 6,5 и 6,2 наблюдалось значительное снижение начальной константы скорости реакции и прекращение ее на весьма низких степенях превращения.

Мы предположили, что на процесс в кислой среде влияет обратная реакция (гидролиз образующегося основания Шиффа) с установлением

равновесия, характерного для каждого $pH < 7,6$. Это предположение было подтверждено исследованием реакции с добавлением после ее остановки ($pH 6,2$) дополнительного количества аминокислоты, равного исходному (на рис. 1 момент добавления показан стрелкой Б). Как видно, в этом случае наблюдается дальнейшая реакция, что характерно для обратимых процессов. При этом степень превращения приближается к степени превращения, наблюдавшейся при оптимальном значении pH , равном 7,6.

Таким образом, зависимость начальной константы скорости реакции от значения pH является экстремальной с максимумом при $pH 7,6$ (рис. 2).

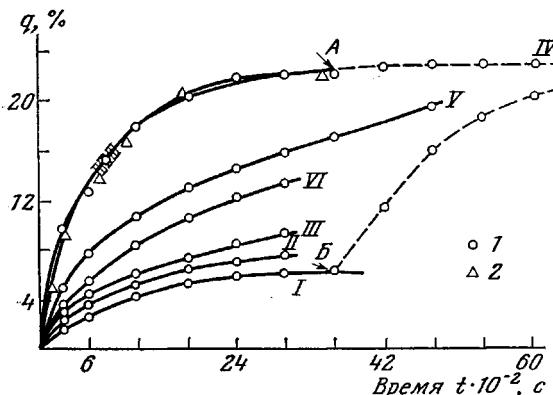


Рис. 1

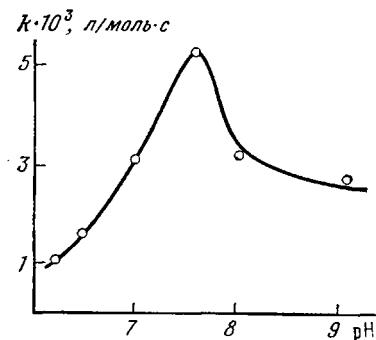


Рис. 2

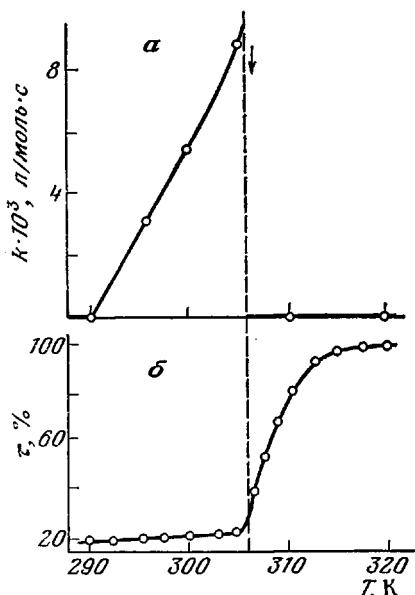


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость степени превращения от времени в реакции сополимера N -винилпирролидона и n -аллилоксибензальдегида с L -лизином (1) и метиламидом N^α -ацетил- L -лизина (2) при 300 K и pH 6,20 (I), 6,50 (II), 7,00 (III), 7,60 (IV), 8,00 (V), 9,15 (VI)

Рис. 2. Зависимость начальной константы скорости реакции сополимера N -винилпирролидона и n -аллилоксибензальдегида с L -лизином от pH при 300 K

Рис. 3. Зависимость начальной константы скорости (а) и мутности (б) раствора в реакции сополимера N -винилпирролидона с n -аллилоксибензальдегидом и L -лизином (pH 7,6)

Аналогичные экстремальные зависимости наблюдались ранее [5] при исследовании взаимодействия различных аминокислот с формальдегидом и глутаровым альдегидом, причем положение максимума определялось строением исходной аминокислоты. В этом случае для лизина положение максимума было сдвинуто в область более высоких pH по сравнению с найденными в данной работе, что может быть объяснено разной склонностью к гидролизу оснований Шиффа различного строения.

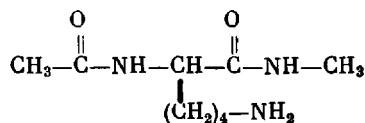
Как видно из рис. 1, даже в оптимальной области pH степень превращения не достигает высоких значений, и реакция во всех случаях останав-

ливается при образовании не более 23% азометиновых групп. Попытки увеличить степень превращения добавлением дополнительного количества *L*-лизина не привели к ожидаемому результату (момент добавления показан на рис. 1 стрелкой *A*).

Предварительно нами был выделен конечный продукт реакции сополимера, содержащего 9,06 мол.% альдегидных групп, и методом оксимирования определено остаточное количество альдегидных звеньев; степень замещения, найденная этим методом, составляет 22,8 мол.%.

На рис. 2 показаны зависимости начальной константы скорости от значения pH, которые носят экстремальный характер.

В буферном растворе при pH 7,6, в котором константа скорости реакции сополимера N-винилпирролидона и *n*-аллилоксибензальдегида с *L*-лизином имеет наибольшее значение, была также изучена кинетика реакции с синтезированным нами метиламидом N^α-ацетил-*L*-лизина, моделирующим участок пептидной цепи



В этом случае зависимости константы скорости и степени превращения от времени совпадают с данными для *L*-лизина. Зависимость степени превращения от времени показана на рис. 1. Поскольку в данном соединении α-аминогруппа защищена, подобная зависимость является еще одним подтверждением преобладающей реакционной способности ε-аминогруппы в самом *L*-лизине. Кроме того, практическое совпадение кинетических кривых в обоих случаях подтверждает правомерность выбора в качестве соединения, моделирующего лизинсодержащий участок цепи белка, самого *L*-лизина.

В целях определения эффективной энергии активации процесса нами была изучена кинетика реакции в интервале температур 290–320 K (на примере реакции с *L*-лизином). Как показали исследования, до 290 K реакция практически не происходит.

Однако было обнаружено, что при температурах выше 305 K скорость реакции падает практически до нуля. При этом было замечено, что при 305 K наблюдается явление так называемой обратной растворимости сополимера. Это было подтверждено изучением зависимости мутности раствора сополимера от температуры, которая резко возрастила при 305 K. Зависимость константы скорости реакции сополимера с *L*-лизином и мутности исходного раствора сополимера от температуры приведена на рис. 3. Поэтому энергия активации была подсчитана в интервале температур 295–305 K. Значения эффективной энергии активации и предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса равны соответственно $70,75 \pm 2,10$ кДж/моль и $1,62 \cdot 10^{10}$ л/моль · с.

ЛИТЕРАТУРА

- Коршак В. В., Штильман М. И., Залукаева Т. П. Высокомолек. соед., 1979, т. 21, № 12, с. 912.
- Heyns K., Koch H. Tetrahedron Letters, 1970, № 10, S. 741.
- Калал И., Гоуска М. Г. Тр. Международной конф. по каучуку и резине, 1969, с. 279.
- Зашитные группы в органической химии/Под ред. Дж. Мак. Оми. М.: Мир, 1976, с. 72.
- Chirita G., Chirita A., Bulacovschi J., Chisalita D. Ind. Usoara, 1974, v. 25, № 10, p. 513.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
9.VII.1981