

действию с другими гидрофобными лигандами ($K=10^6-10^7$ моль $^{-1}$), в результате чего присутствие пальмитиновой кислоты не препятствует одновременному взаимодействию СА с иммобилизованными $C_{16}H_{33}$ лигандами. Дальнейшее увеличение мольного соотношения пальмитиновой кислоты и СА (>3) приводит к значительному падению емкости сорбента (рис. 3), что, вероятно, обусловлено занятием более конкурентоспособной пальмитиновой кислотой вторых мест связывания на молекуле альбумина ($K=10^4-10^5$ моль $^{-1}$), способных взаимодействовать с иммобилизованными углеводородными радикалами. Емкость сорбентов по СА, со-

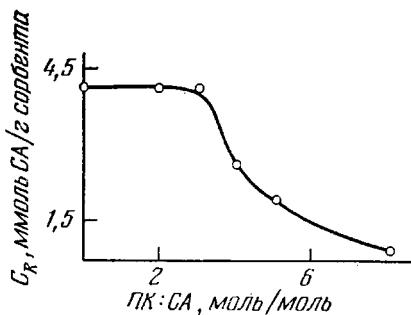


Рис. 3. Зависимость емкости C_r сорбента по СА от насыщения белка пальмитиновой кислотой. Сорбент содержит 1,340 мол.% фрагментов $C_{16}H_{33}$. $C_s=0,0584$ ммоль СА/мл

держащих фрагменты $C_{16}H_{33}$, характеризуется постоянной величиной вплоть до мольного соотношения жирная кислота:альбумин = 2. Именно такое количество жирных кислот содержит препарат СА («Reanal», ВНР) и альбумин в нормальной человеческой плазме [2].

Таким образом, полученные биоспецифические сорбенты способны селективно связывать СА из таких биологических жидкостей, как плазма, сыворотка и др., в которых его присутствие мешает анализу других белков. Центры связывания молекулы СА с иммобилизованными в полимерной матрице сорбента углеводородными радикалами $C_{16}H_{33}$ не перекрываются с центрами связывания других лигандов, переносимых альбумином в физиологических растворах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Платэ Н. А., Матросович М. Н. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 229. № 2. С. 496.
2. Goodman D. S. // J. Amer. Chem. Soc. 1958. V. 80. № 15. P. 3892.
3. Peters T., jr. // Advance Clin. Chem. 1970. V. 13. № 1. P. 37.
4. Горчаков В. Д., Елинек А. Ф., Лейкин Ю. А. // Журн. прикл. химии. 1985. Т. 58. № 3. С. 581.
5. Ужинова Л. Д., Грачева Н. А., Платэ Н. А. // Биоорган. химия. 1979. Т. 5. № 8. С. 1171.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
23.IV.1986

УДК 541.64:547.455

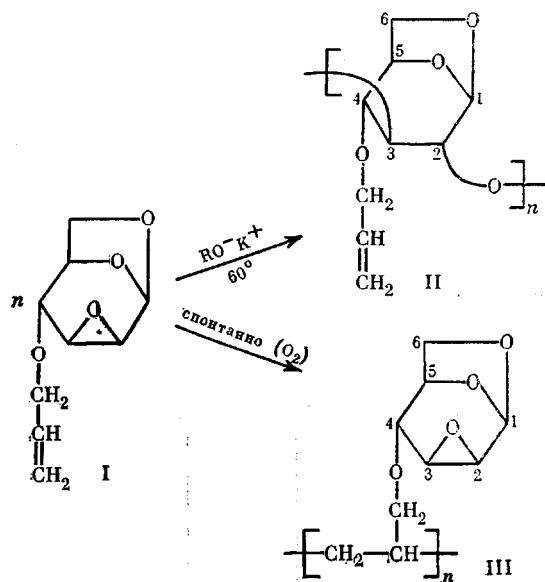
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1,6:2,3-ДИАНГИДРО-4-О-АЛЛИЛ- β -D-МАННОПИРАНОЗЫ

Горковенко А. А., Берман Е. Л., Пономаренко В. А.

Высокомолекулярные соединения на основе углеводных мономеров помимо полисахаридов представлены двумя группами синтетических полимеров. В первую группу входят полимерные углеводы, основная цепь которых построена из углеводных фрагментов, связанных между собой иными связями, чем гликозидная (например, эфирами [1-4]). Вторая

обширная группа включает карбо- и гетероцепные полимеры, полученные полимеризацией функциональных производных углеводов [5].

Цель данной работы — исследование полимеризации 1,6:2,3-диангидро-4-O-аллил- β -D-маннозы (I) — мономера, который в зависимости от условий процесса может полимеризоваться с образованием полимеров как первого, так и второго типа



Анионная полимеризация I под действием бутилцеллозольволята калия при исходном мольном отношении мономер : инициатор = 43 в условиях, аналогичных полимеризации ее 4-O-метильного аналога [3], приводит к образованию белого твердого полимера со степенью полимеризации 47 (эбуллиоскопия). Спектр ЯМР ^{13}C , представленный на рисунке, а, свидетельствует об образовании высоко регулярного полимера II (отнесение полос поглощения сделано в соответствии с работой [3]).

Полимер II при хранении на воздухе быстро теряет растворимость; в вакууме растворимость полимера сохраняется неограниченно долго.

Мономер I спонтанно полимеризуется с образованием слегка желтого порошкообразного продукта. Согласно спектру ЯМР ^{13}C (рисунок, б), полимер имеет структуру III. Углы вращения плоскости поляризованного света мономера [6] и полимера III равны, и наблюдается практически полное совпадение сигналов C-атомов углеводных остатков в спектрах ЯМР ^{13}C мономера I и полимера III.

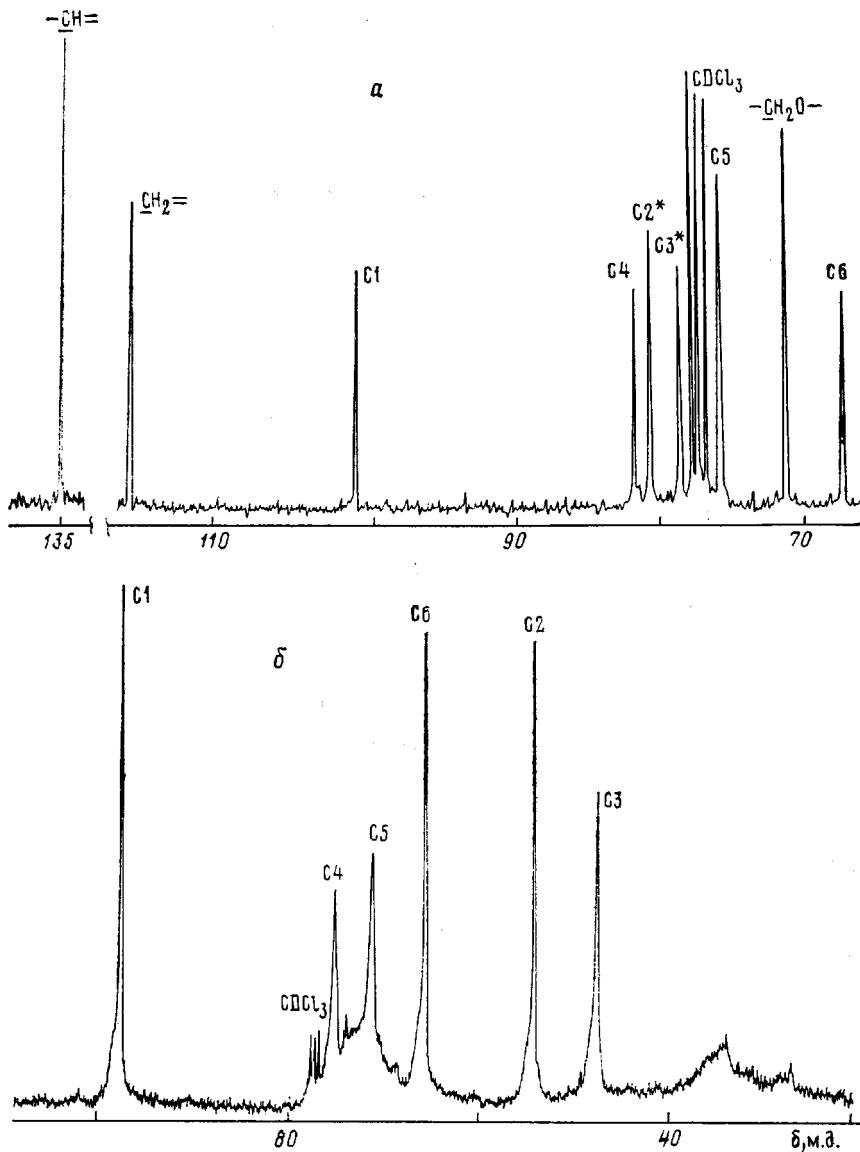
Можно полагать, что спонтанная полимеризация мономера I, как и спшивание полимера II, протекает аналогично полимеризации простых аллиловых эфиров под действием кислорода воздуха [7].

Авторы благодарят А. С. Шашкова за съемку и анализ спектров ЯМР ^{13}C .

Спектры ЯМР ^{13}C снимали на приборе «Bruker AM-300» в CDCl_3 (внутренний стандарт тетраметилсилан) при 40°. Удельное вращение полимеров измеряли на поляриметре А1-ЕПО (СССР). ММ измеряли на эбуллиографе ЭП (СКБ ИОХ АН СССР) в CHCl_3 .

Мономер I получали согласно работе [6], трижды перекристаллизовывали из абсолютного эфира, $\alpha_D^{20} = -35,9^\circ$ ($c 0,3$; CHCl_3).

Анионная полимеризация. Синтез бутилцеллозольволята калия, очистку мономера и ТГФ, а также полимеризацию осуществляли в цельнопаянной системе с использованием вакуумной техники ($p = 0,1$ Па) согласно [3]. 0,70 г ($3,8 \cdot 10^{-3}$ моль) соединения I в 3,0 мл ТГФ полимеризовали под действием $8,87 \cdot 10^{-5}$ моля инициатора при 63° в течение 6 ч. Ампулу вскрывали, содержимое вымывали хлороформом,



Спектр ЯМР ^{13}C полимеров II (а) и III (б). Звездочка означает, что отнесение может быть обратным

высаживали этаполом, сушили в вакууме 0,1 Па до постоянного веса. Выход 0,68 г (97%), $\alpha_D^{20} = -59,6^\circ$ (*c* 0,8; CHCl_3), $M_n = 8690$.

Спонтанная полимеризация. 11,4 г крупных игольчатых кристаллов мономера I медленно расплывались в колбе с притертой пробкой с образованием слегка желтой, вязкой прозрачной массы. Через 360 дней содержимое колбы растворяли в 50 мл хлороформа, осаждали 150 мл этанола и сушили в вакууме 0,1 Па до постоянного веса. Выход 5,3 г (46,5%), $\alpha_D^{20} = -36,2^\circ$ (*c* 1,0; CHCl_3), $M_n = 870$.

ЛИТЕРАТУРА

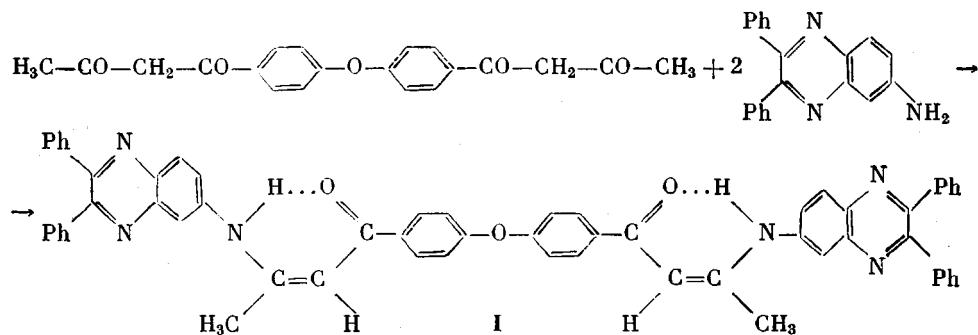
1. Nevin R. S., Sarkany K., Schuerch C. J. Amer. Chem. Soc., 1962, v. 84, № 1, p. 78.
2. Uryu T., Kojima J., Matsuzaki K. Polymer Letters, 1979, v. 17, № 10, p. 673.
3. Берман Е. Л., Горковенко А. А., Зубов В. П., Пономаренко В. А. Биоорганическая химия, 1985, т. 11, № 8, с. 1125.
4. Горковенко А. А., Берман Е. Л., Пономаренко В. А. Биоорганическая химия, 1986, т. 12, № 4, с. 514.
5. Коршак В. В., Штильман М. И. Полимеры в процессах иммобилизации и модификации природных соединений. М.: Наука, 1984, с. 62.

УДК 541.64:542.954

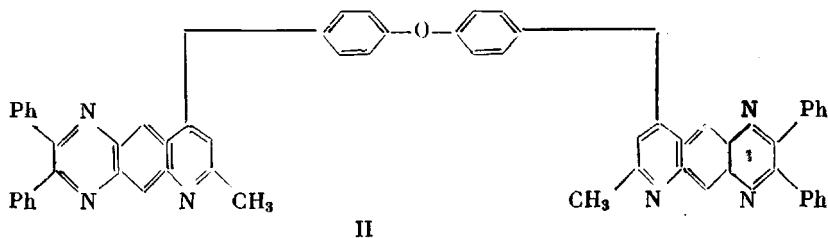
ЦИКЛИЗАЦИЯ ПОЛИАНИЛОФЕНИЛХИНОКСАЛИНОВ

Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Беломоина Н. М.,
Кельтенова Р. Т.

Среди гетероциклов, используемых для получения полигетероариленов, особое внимание привлекает хинолиновый цикл, резко выделяющийся среди прочих своей высокой термостойкостью [1], в связи с чем неоднократно предпринимали попытки синтеза полихинолинов [2, 3] и исследование реакции их образования [4, 5]. Продолжая начатые ранее исследования структуры и свойств полианилофенилхиноксалинов (ПАНФХ) [6], изучали реакцию их циклизации как удобного способа синтеза полигетероариленов, включающих хинолиновые фрагменты в гетероциклах. Реакция циклизации предварительно была исследована на модельном соединении, полученном взаимодействием 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида с 2,3-дифенил-7-аминохиноксалином



Строение соединения I подтверждено данными элементного анализа и ПМР-спектрами. В спектре ПМР модельного соединения I наблюдаются синглеты с $\delta=2,45$ и $6,02$ м.д., а также мультиплет в области $\delta=-7-8,2$ м.д., характеризующие $-\text{CH}_3$, $=\text{CH}$ и ароматические протоны соответственно. Уширенный сигнал с $\delta=13,48$ м.д. относится к протону в группе $\text{N}-\text{H}$, участвующему в образовании внутримолекулярной водородной связи. Циклизацию соединения I проводили в *m*-крезоле при $170-200^\circ$ с катализатором P_2O_5 . Выделенному продукту циклизации на основании данных элементного анализа, ИК- и ПМР-спектров может быть присдана структура



При переходе соединения I в II в спектре ПМР наблюдаются существенные изменения; исчезают сигналы с $\delta=2,45$, $6,02$ и $13,48$ м.д. и появля-