

А. М. ПОЛЯКОВА и Л. Ф. ВЕРЕЩАГИН

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ГИДРОЛИЗ 2,5-ДИКЕТОПИПЕРАЗИНА И ОБРАЗОВАНИЕ ПОЛИПЕПТИДНЫХ СВЯЗЕЙ

(Представлено академиком Н. Д. Зелинским 18 XII 1948)

Недавно Эйринг с сотрудниками (1) опубликовали исследование влияния давления до 700 атм. на гидролиз сахарозы в присутствии инвертазы.

С. Е. Бреслер и М. В. Гликина (2,3) опубликовали исследование энзиматического синтеза полипептидов под давлением.

Представляет интерес вопрос влияния давления на гидролиз 2,5-дикетопиперазина при различных температурах в отсутствие энзимов, щелочей и кислот. Несомненно, что проведение исследования в отсутствие каких-либо других факторов, кроме температуры и давления, дает возможность выяснить роль высокого давления в ходе реакции.

В качестве объекта исследования нами был выбран глицинангидрид как простейший представитель 2,5-дикетопиперазинов. Указанный дикетопиперазин был приготовлен по методу Санье (4). Препарат в количестве 0,25 г в присутствии 0,74 г воды вводился в стеклянную ампулку типа, описанного в одной из наших работ (5), со ртутным затвором, исключаяющим попадание масла, с помощью которого давление передается на препарат.

Стеклянная ампулка с препаратом помещалась в стальной реактор, находящийся во время опыта в термостате. Давление создавалось при помощи гидравлического компрессора, описанного ранее одним из авторов этой работы (6), и поддерживалось постоянным в течение опыта. Время выдержки препарата под давлением во всех опытах было одно и то же, а именно 3 часа*.

Полученные продукты реакции, представляющие собой смесь твердого вещества с раствором, анализировалась на содержание аминного азота. Перед этим реакционная смесь переносилась в мерную колбу и разбавлялась водой, причем всегда получался нерастворимый осадок.

Водный раствор титровался по Серенсену. Результаты нашего исследования (табл. 1) показали, что давление резко увеличивает скорость гидролиза дикетопиперазина.

Как уже было указано нами выше, количество воды во всех опытах было равно 0,74 г. В дальнейших опытах нами было выяснено, что увеличение количества воды в опытах гидролиза нашего препарата в 2,5 раза не приводит к изменению количества аминного азота.

* Вода, применявшаяся нами, во всех опытах была дистиллирована и непосредственно перед опытом прокипячена.

Таблица 1

Влияние давления на гидролиз
дикетопиперазина

Давление в атм.	Т-ря в °С	Содержание * аминного азота в %	Содержание аммиака в %
200	170	21,81	0,37
1000	170	33,95	0,37
4000	170	69,78	0,37

* По отношению к общему азоту.

Нерастворимый в воде продукт реакции, получающийся в количестве около 25% по отношению к весу исходного дикетопиперазина, представляет собой белый порошок, при нагревании обугливающийся.

Так как естественно ожидать при размыкании кольца дикетопиперазина образования полипептидов, т. е. процесса полимеризации, нами был исследован продукт на биуретовую реакцию. Известно, что для дипептида аминокислоты нет фиолетового окрашивания при биуретовой реакции, которое появляется, начиная с трипептида. В нашем случае наблюдалось розово-фиолетовое окрашивание.

Ввиду того что твердый продукт реакции практически нерастворим (что указывает также на большую длину образующихся цепей), определение свободных аминных групп представило большие затруднения.

Исследование строения полученных под высоким давлением цепей является предметом нашего следующего сообщения.

В заключение считаем приятным долгом принести глубокую благодарность акад. Н. Д. Зелинскому за советы и постоянный интерес к работе.

Лаборатория сверхвысоких давлений
Института органической химии
Академии наук СССР

Поступило
18 XII 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Eyring, F. H. Jonson and R. L. Gensler, J. Phys. Chem., 50, 453 (1946). ² С. Е. Бреслер, ДАН, 55, 145 (1947). ³ С. Е. Бреслер и М. В. Гликина, ДАН, 57, 57 (1947). ⁴ С. Saupié, Bull. Soc. Chem., [5], 9, 487 (1942). Н. Д. Зелинский и Л. Ф. Верещагин, Изв. АН СССР, ОХН, № 1 (1945). Л. Ф. Верещагин, ЖТФ, 10, в. 6 (1946).