

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. В. ПОЛЯКОВ и В. В. ШАЛЯ

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ МЕДЛЕННОГО ОКИСЛЕНИЯ
УГЛЕВОДОРОДОВ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 7 VI 1950)

Как известно, медленное окисление углеводородов в пустых реакционных сосудах протекает по цепному механизму. Это установлено в многочисленных исследованиях. Спорным до сих пор остается вопрос о месте зарождения медленной реакции, переходящей при критических условиях во вспышку, взрыв.

Согласно теории разветвляющихся цепей⁽¹⁾, это зарождение происходит в гомогенной газовой или жидкой фазе, а обрыв цепей — на поверхности стенок сосуда. Гетерогенно-гомогенная каталитическая схема вносит корректив в этот механизм: цепная реакция не только обрывается, но и зарождается на стенках реакционных сосудов.

Правильность этой схемы была показана в ряде работ нашей лаборатории⁽²⁾. Задачей данного исследования было подтверждение схемы при помощи метода раздельного калориметрирования⁽³⁾, позволяющего получать необходимые для дальнейшего развития теории количественные данные.

Работа представляла интерес и для проблемы неполного окисления углеводородов в цепные кислородсодержащие соединения⁽⁴⁾. Незнание или игнорирование места зарождения медленного горения в пустых трубках приводит к серьезным затруднениям при подборе условий и катализаторов для этого весьма важного в практическом отношении процесса.

Это обстоятельство повлияло и на выбор объектов исследования. В данном сообщении будут частично приведены результаты, полученные при медленном окислении бутан-пропановой фракции нефтяных газов в статических условиях. На методике изучения кинетики с применением детально описанного в литературе раздельного калориметрирования здесь можно не останавливаться. Сказанное относится также к известным полярографическим и химическим методам анализа продуктов реакции.

Излагаемые в данном сообщении результаты были получены в сосуде из молибденового стекла длиной в 176 мм и с внутренним диаметром 43 мм.

На рис. 1 приведена зависимость скорости медленного окисления бутан-пропана и имеющего при этом место разогрева газовой смеси в центре сосуда от давления. Опыты ставились при температуре 375° и давлениях 200 мм, 160 мм и 120 мм Hg.

Из рис. 1 видно, что скорость реакции, уровень максимальной скорости и соответствующего ей разогрева с уменьшением давления закономерно уменьшается. Из рис. 1 следует, что кинетика окисления

месей мальтозы и остатков фермента и высушивались в вакуум-эксикаторе.

Абсорбционные кривые соединений иода с гликогеном и апогликогеном мышц (рис. 1). Снятие абсорбционных кривых с иодом проводилось по методике (1). Абсорбционные кривые препаратов даны ниже.

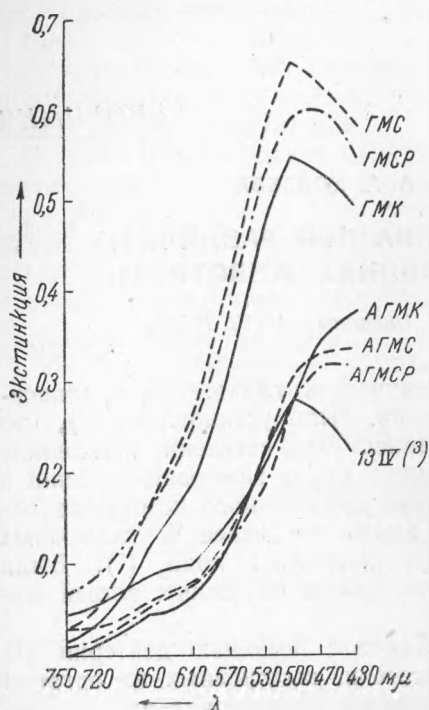


Рис. 1. Абсорбционные кривые соединений иода с гликогеном и апогликогеном мышц лягушек. ГМК—гликоген мышц контрольных лягушек, АГМК—его апогликоген; ГМС — гликоген мышц лягушек после 10 часов стрихнинных судорог, АГМС — его апогликоген; ГМСР — гликоген мышц лягушек через 3 суток после стрихнинных судорог, АГМСР — его апогликоген. 8,1 мг (сухой вес) полисахарида растворялись в 25 мл фосфатного буфера рН 7,0. Кювета содержала 2 мл этого раствора гликогена (2 μ -экв. глюк. остатков) и 0,1 мл 0,1 N раствора иода (5 μ -экв. иода)

вой. Вся абсорбционная кривая и ее максимум лежат гораздо выше, чем таковые контрольного гликогена мышц. Очевидно, степень ветвления этого гликогена меньше, чем у контрольного препарата.

В то же время расщепляемость β -амилазой данного гликогена мышц после 10 часов стрихнинных судорог составляет 24%. Это говорит о том, что общее количество гексозных остатков в наружных ветвях невелико. Положение максимума абсорбционной кривой 5000 Å говорит о том, что длина оставшихся периферических ветвей, образующих комплексы с иодом, того же порядка, что и длина боковых цепей контрольного гликогена. Таким образом можно предположить, что данный препарат гликогена (ГМС) имеет относительно небольшое, по сравнению с общим числом глюкозных остатков, число довольно длинных перифери-

Абсорбционная кривая гликогена мышц контрольных лягушек (ГМК) имеет максимум при 5000 Å после расщепления β -амилазой выделенный препарат апогликогена (АГМК) лишен боковых ветвей, повидимому не образует комплексов с иодом, максимум его абсорбционной кривой сдвинут в фиолетовую область и лежит при 4300 Å. Вся абсорбционная кривая апогликогена располагается ниже.

Степень ветвления данного апогликогена больше, чем у исходного гликогена (ГМК), так как на одно и то же число точек ветвления приходится уже меньшее количество глюкозных остатков после отщепления β -амилазой периферических ветвей гликогена. Сравнивая эти две абсорбционные кривые, можно сказать, что чем выше степень ветвления гликогена и его продуктов расщепления, тем ниже экстинкция его соединений с иодом. На рис. 1 изображена также абсорбционная кривая гликогена мышц, выделенного непосредственно после 10 часов стрихнинных судорог (ГМС). Резкая количественная убыль аналогичного гликогена, как было найдено нами в ранее опубликованной работе, и глубокое внедрение дейтерия во внутреннюю часть молекулы гликогена в опытах со стрихнинными судорогами (8) свидетельствуют о том, что расщепление касается не только периферической части гликогена, но и самих точек ветвления. Гликоген, выделенный непосредственно после судорог, существенно отличается от контрольного, что подтверждается и абсорбционной кривой.

ческих ветвей, т. е. строение его весьма своеобразно. Рассмотрим теперь абсорбционную кривую гликогена, ресинтезированного в мышцах после стрихнинных судорог (ГМСР). Через 3 суток после стрихнинных судорог количество гликогена в мышцах резко возрастает. Большое содержание дейтерия в аналогичных препаратах апогликогена⁽⁸⁾ говорит о том, что образуются новые точки ветвления. Абсорбционная кривая (ГМСР) располагается ниже кривой (ГМС) и занимает промежуточное положение, спускаясь к кривой контрольного гликогена. Таким образом, можно думать, что степень ветвления гликогена мышц через 3 суток после стрихнинных судорог больше, чем у гликогена мышц лягушек при стрихнинных судорогах.

Максимум абсорбционной кривой растянут, он лежит при 5000 Å и 4700 Å. На основании этого можно предположить, что наряду с обычной длиной периферических ветвей мышечного гликогена лягушек, обуславливающих максимум 5000 Å, имеются и более короткие новообразованные боковые ветви, обуславливающие максимум при 4700 Å. Для сравнения мы приводим на том же рис. 1 абсорбционную кривую мышечного гликогена лягушек от 13 IV, опубликованную в работе Б. Н. Степаненко и Е. М. Афанасьевой⁽⁶⁾. Эта кривая имеет максимум 5000 Å, характерный для мышечного гликогена лягушек, но по высоте лежания приближается к нашим мышечным апогликогенам. Данный препарат гликогена мышц был выделен у лягушек, перезимовавших в условиях голодного истощения. Рассматривая абсорбционную кривую данного препарата, можно предположить, что при длительном голодании происходит укорочение боковых цепей гликогена в мышцах, но оно идет неравномерно. Можно думать, что данный препарат гликогена представляет собой гликоген с единичными наружными ветвями, по длине своей мало отличающимися от таковых контрольного препарата и обуславливающими максимум поглощения при 5000 Å.

Таким образом, на основании рассмотрения абсорбционных кривых соединений мышечного гликогена лягушек с иодом, можно сделать следующее заключение: положение максимума абсорбционных кривых при 5000 Å характерно для гликогена мышц лягушек и не меняется при сильных мышечных сокращениях, после отдыха, а также в условиях экспериментального голодания. Экстинкция в точке максимума изменяется в зависимости от функционального состояния: непосредственно после энергичных длительных мышечных сокращений экстинкция в точке максимума располагается выше, чем у контрольных препаратов. При истощении животных путем длительного голодания максимум абсорбционной кривой данного гликогена располагается значительно ниже, чем у контрольного, переходя в область расположения кривых апогликогенов мышц.

Абсорбционные кривые соединений иода с гликогеном и апогликогеном печени лягушек (рис. 2). Абсорбционная кривая гликогена печени контрольных лягушек (ГПК) имеет

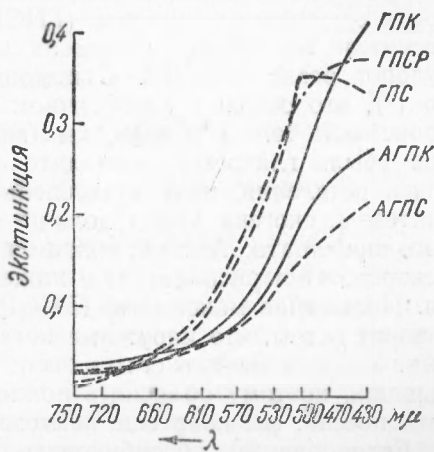


Рис. 2. Абсорбционные кривые соединений иода с гликогеном и апогликогеном и печени лягушек. ГПК — гликоген печени контрольных лягушек, АГПК — его апогликоген. ГПС — гликоген печени лягушек после 10 часов стрихнинных судорог, АГПС — его апогликоген; ГПСР — гликоген печени лягушек через 3 суток после стрихнинных судорог. Условия фотометрирования те же, что и при получении данных рис. 1

максимум при 4300 Å, что говорит о том, что длина его наружных ветвей, повидимому, не доходит до 6 гексозных остатков и не образует комплексов с иодом. Апогликоген печени контрольных лягушек (АГПК) не имеет боковых ветвей, максимум его абсорбционной кривой лежит также при 4300 Å, но вся абсорбционная кривая располагается ниже абсорбционной кривой (ГПК), что было найдено ранее (7). Рассмотрим абсорбционную кривую иод-гликогена печени через 3 суток отдыха после стрихнинных судорог (ГПСР). Количество гликогена печени при ресинтезе мышечного гликогена в период отдыха после стрихнинных судорог резко убывает. С помощью дейтерия нами было установлено (8), что обмен в аналогичном препарате гликогена печени лягушек происходит только в наружных ветвях. Таким образом вся количественная убыль гликогена приходится на наружные ветви, не затрагивая точек ветвления, поэтому степень ветвления гликогена печени при ресинтезе гликогена мышц должна быть больше, чем в случае контрольного препарата. Абсорбционная кривая (ГПСР) подтверждает это положение. Она располагается ниже кривой контрольного гликогена печени. Положение максимума (ГПСР) в виде плато при 4700 Å — 4300 Å говорит о том, что наружные ветви в данном случае длиннее контрольных. Условия нашего опыта были направлены на изменение гликогена в мышцах, поэтому объяснить полностью изменения, полученные в гликогене печени, мы пока еще не можем.

Если сравнить абсорбционные кривые гликогена мышц и гликогена печени лягушек, то мы увидим, что абсорбционная кривая гликогена мышц лягушек всегда располагается выше абсорбционной кривой гликогена печени тех же лягушек, обладая, кроме того, иным характером (положения максимумов при 5000 и 4300 Å).

На основании этих данных можно предположить, что гликоген печени лягушек имеет большую степень ветвления, чем гликоген мышц. Эти данные нами получались неоднократно на весенних, зимних и летних лягушках. Судя по абсорбционным кривым иод-гликогенов, структура гликогена меняется не только от вида животного, специфики органа, но и от функционального состояния животного.

Приносим благодарность проф. Б. Н. Степаненко за ценные указания по работе.

Лаборатория физиологической химии
Академии наук СССР

Поступило
27 V 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. Н. Степаненко и Е. М. Афанасьева, Биохимия, 12, 111 (1947).
² В. В. Ковальский, Биохимия, 13, 131 (1948). ³ Е. Л. Розенфельд, ДАН, 3, 373 (1948). ⁴ К. Meyer, Adv. in Enzymol., 3, 109 (1943). ⁵ Б. Н. Степаненко, Усп. хим., 16, 708 (1947). ⁶ Б. Н. Степаненко и Е. М. Афанасьева, ДАН, 4, 415 (1948). ⁷ Б. Н. Степаненко и Е. М. Афанасьева, Биохимия, 14, 317 (1949). ⁸ Н. И. Виноградова, ДАН, 4, 565 (1949). ⁹ P. Ostern and Hubl, Acta biol. Exper., 13, № 8, 89 (1939). ¹⁰ E. J. Bourne and S. Peat, Journ. Chem. Soc., 1945, 882. ¹¹ А. Н. Петрова, Биохимия, 13, 244 (1948).