

казывают, что большинство остатков триптофана в молекуле тромбина (пять из девяти) имеют ближайшими соседями катионные остатки аминокислот (лизин, аргинин).

Для определения промежуточных состояний с небольшими изменениями спектральных параметров использованы зависимости интенсивностей флуоресценции при различных длинах волн для разных pH [13]. Это позволило в области pH 5—9 определить значение pH 6,1, соответствующее состоянию тромбина, с которого начинаются плавные изменения состояния молекул при изменении pH как в щелочную, так и в кислую область (возможно, это самое устойчивое состояние тромбина).

Таким образом, спектры флуоресценции тромбина являются весьма чувствительными к изменениям конформации молекул.

ЛИТЕРАТУРА

1. Magnusson S.—*Folia haematol* (DDR), 1972, B. 98, N 4. S. 285.
2. Seegers W. H., Beuterby J., Murano G., Meloy H., Agrawal B.—*Trambos Daihes haemrrn*, 1971, Suppl 47, p. 325.
3. Lunblad R. L., Uhlig L. C., Vogel C. W., Kindon H. S., Mann K. G.—*Biochem and Biophys. Res Commun*, 1975, v. 66, N 2, p. 482.
4. Федоряк Д. М., Кибирев В. К., Серейская А. А., Серебряный С. Б.—В сб.: Молекулярная биология. Киев, 1977, вып. 17, с. 64.
5. Струкова С. М.—Вестн. МГУ. Сер. биол. и почвоведение, 1976, № 1, с. 17.
6. Струкова С. М., Умарова Б. А., Киреева Е. Г., Кудряшов Б. А.—*Биохимия*, 1978, т. 43, вып. 4, с. 708.
7. Kotoku J., Matsushima A., Bando J., Inada J.—*Biochim, Biophys Acta*, 1970, v. 214, N 3, p. 490.
8. Черницкий Е. А. Люминесценция и структурная лабильность белков в растворе и клетке.—Минск, 1972, с. 111.
9. Черницкий Е. А., там же, с. 75.
10. Туроверов К. К., Щелчков Б. В.—*Биофизика*, 1970, т. 15, вып. 6, с. 965.
11. Веденкина Н. С., Бурштейн Э. А.—*Молекулярная биология*, 1970, т. 4, вып. 5, с. 743.
12. Веденкина Н. А., Буколова Т. Г., Ивкова М. Н., Бурштейн Э. А.—*Молекулярная биология*, 1971, т. 5, вып. 6, с. 809.
13. Бурштейн Э. А.—В сб.: Биофизика. Итоги науки и техники, ВИНТИ АН СССР. М., 1977, т. 7, с. 132.

Кафедра биофизики

УДК 532.783 : 535.33

И. П. ЗЯТКОВ, Г. А. ПИЦЕВИЧ, Д. И. САГАЙДАК

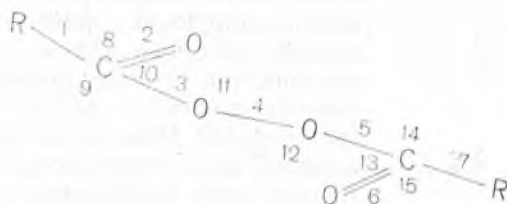
О КОРРЕЛЯЦИИ СПЕКТРАЛЬНЫХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЕРОКСИДОВ АЦИЛОВ

Для ряда пероксидов ацилов наблюдалась связь между константами скорости термораспада k_d , а также константами скорости инициирования реакции полимеризации $k_{ин}$, с одной стороны, и константами Гаммета и Тафта — с другой [1, 2]. Поиск и установление корреляций между спектральными и химико-технологическими характеристиками пероксидов позволили бы разработать экспрессные методы определения их технологически важных параметров в реакциях инициирования полимеризации и прогнозировать последние для новых представителей гомологических рядов.

Нами исследованы колебательные спектры (КР и ИК) ряда симметричных и несимметричных ароматических и алифатических пероксидов, отдельные представители которых являются как широко известными, так и специфическими инициаторами полимеризации [3].

Для пероксидов рядов I—IV $RC_6H_4C(O)OOC(O)C_6H_4R$ (I), $RC_6H_4C(O)OOC(O)C_6H_5$ (II), $RC_6H_4C(O)OOC(O)CH_3$ (III), $[CH_3(CH_2)_nC(O)O]_2$ (IV) термоустойчивость $k_d = A \exp(-E_{дис}/k \cdot T)$, а следова-

Процентный вклад в потенциальную энергию колебаний молекул пероксида бензоила (1) и ацетилбензоила (2) некоторых координат пероксидной цепочки



Пероксид	Частоты см ⁻¹	C=O (2)	C=O (6)	O—O (4)	C—O (3)	C—O (5)	RCO (8, 15)	COO (11, 12)	OCO (10, 13)	RCO (9, 14)
1	1790	35	33	—	6	5	4	—	—	10
	1768	33	35	—	5	6	5	—	—	11
	965	5	4	30	10	9	—	6	—	7
	838	2	2	19	5	4	19	—	19	—
2	1821	78	—	—	8	—	—	—	—	8
	1760	—	65	—	—	7	11	—	—	—
	926	—	—	21	10	9	—	—	—	—
	864	—	8	10	10	13	—	—	11	—

тельно, и инициирующая активность $k_{\text{ин}} = 2fk_d$ определяется главным образом энергией диссоциации функциональной O—O-связи, поскольку предэкспоненциальный множитель A квазипостоянен в пределах гомологического ряда. Расчет нормальных колебаний для некоторых представителей рядов I, II, III показал [4, 5], что вклад $\nu_{\text{O—O}}$ в изменение потенциальной энергии колебания молекулы пероксида на частотах в области 800—1050 см⁻¹ составляет от 3 до 30%. Несмотря на непосредственный вклад поглощения $\nu_{\text{O—O}}$ в рассматриваемой области, низкая характеристичность этих полос для $\nu_{\text{O—O}}$ не позволила найти строгой корреляции между спектральными и технологическими характеристиками. Как видно из данных расчета (см. таблицу), для высокохарактеристических полос поглощения в области 1750—1820 см⁻¹, кроме основного вклада $\nu_{\text{C=O}}$ (до 70—80%), в изменение потенциальной энергии, обеспечивающей это поглощение, включается до 20% суммарных валентных и валентно-деформационных колебаний связей и углов диацильной пероксидной группировки. Таким образом, оказывается, что в колебательном спектре информативными являются полосы, обусловленные поглощением (или рассеиванием) всей диацильной пероксидной группировки, как целого.

Нами уточнены ранее наблюдаемые корреляции для частот ИК спектров соединений рядов I, III и констант Гаммета [6] и выявлено существование аналогичных зависимостей для эквивалентных полос в спектрах КР. Линейный характер зависимостей ($\nu_{\text{C=O}} - \sigma$), наблюдаемый для положительных значений σ -констант, заметно изменяется при переходе к отрицательным значениям констант, приобретая нелинейный, параболический вид (рис. 1, кривые I—III). Обращает на себя внимание и синергетический эффект индуцированного влияния двух заместителей для симметричных ароматических пероксидов, благодаря которому тангенс угла наклона кривых I (см. рис. 1) практически в два раза больше, чем для кривых II. В соответствии с расчетами [7] для пероксидов ряда I карбонильный дуплет образуется за счет синфазных и антифазных колебаний обеих C=O группировок, взаимодействие которых с заместителями идентично, что и подтверждается тождественным ходом зависи-

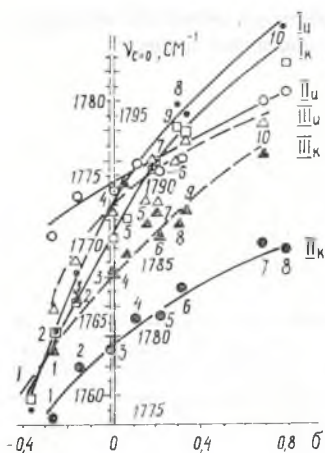


Рис. 1. Зависимости между максимумами полос $\nu_{C=O}$ в спектрах ИК поглощения (кривые I_u—III_u) и линий $\nu_{C=O}$ в спектрах КР (кривые I_к—III_к) для пероксидов рядов I—III и соответствующими σ — константами Гаммета:

I — R-п-ОН(1); п-ОСН₃(2); п-СН₃(3); Н(4); п-СІ(6); п-Вr(7); п-Н(5); м-Н(8); м-СІ(9); п-НО₂(10). II — R-п-ОСН₃(1); п-СН₃(2); Н(3); м-ОСН₃(4); п-СІ(5); м-Н(6); м-НО₂(7); п-НО₂(8). III — R-п-ОСН₃(1); п-СН₃(2); Н(3); п-Н(4); п-І(5); п-СІ(6); п-Вr(7); м-Н(8); м-СІ(9); м-НО₂(10). Нумерация кривых и точек соответствует нумерации рядов пероксидов и заместителей в них

мостей ($\nu_{C=O}-\sigma$) как для высоко-, так и для низкочастотных максимумов. Разброс значений частот максимумов полос $\nu_{C=O}$ вокруг аппроксимирующих кривых для спектров КР меньше разброса для $\nu_{C=O}$ в спектрах ИК поглощения, что обусловлено более высокой точностью отсчета частоты ($\pm 0,5 \text{ см}^{-1}$) для спектров КР. Изменение частот поглощения карбонильных группировок соединений ряда III отчетливо демонстрирует уменьшение передачи индуктивного эффекта с ростом расстояния. В этом случае для высокочастотной полосы практически отсутствуют закономерные изменения частоты, тогда как низкочастотный максимум подчиняется графическим закономерностям (см. рис. 1, кривые III).

Систематические данные по константам скорости термораспада имеются лишь для симметричных замещенных пероксидов бензоила [8—10]. Для несимметричных пероксидов бензоила и пероксидов арилифатического ряда k_d были определены при 80 °С в четыреххлористом углероде. Термораспад проводился в спектральных термоякуетах, и k_d определялись с использованием как пиковых, так и интегральных интенсивностей полос ИК поглощения. Результаты обрабатывались по методу наименьших квадратов.

Корреляционные зависимости, связывающие k_d с положениями максимумов полос $\nu_{C=O}$ в ИК и КР спектрах (рис. 2), носят эк-

споненциальный характер и описываются функцией $\nu_{C=O} = B \exp(-ak_d) + \nu_0$, где ν_0 — частота при бесконечно возрастающих электронодонорных свойствах заместителя. Для симметричных производных ряда I изменение положения максимумов обеих полос поглощения $\nu_{C=O}$ (высоко- и низкочастотной) имеет аналогичный вид, хотя для низкочастотного максимума разброс конкретных экспериментальных результатов вокруг аппроксимирующей кривой в 1,5—2 раза выше, чем для высокочастотного. Это, по-видимому, обусловлено большей чувствительностью антисимметричного колебания к конформационным факторам и, следовательно, сложным характером образования контура поглощения. Для пероксидов арилифатического ряда III функциональная связь ($k_d \sim \nu_{C=O}$) наблюдается только для низкочастотной полосы как ИК, так и КР спектров. В целом характер зависимости $\nu_{C=O}$ от k_d по данным спектров ИК и КР для всех соединений трех исследуемых рядов аналогичен, т. е. увеличению k_d соответствует уменьшение $\nu_{C=O}$. Это говорит о том, что значения энергий диссоциации связей O—O и C=O уменьшаются при введении электронодонорных и увеличиваются при введении электроноакцепторных заместителей. Сопоставляя экспериментальные данные работ [11] и [12] по термическому распаду симметричных пероксидов арилифатического ряда IV с их ИК спектрами, мы получили связь $k_d-\nu_{C=O}$ (см. рис. 2, кривая IV), совпадающую по характеру с зависимостями для рядов I, II и III.

Из факта существования линейной связи между константами диссоциации и инициирования следует, что константа инициирования паритетно зависит от термоустойчивости пероксидной связи, а также от подвижности и активности образующихся радикалов. Первой фундаментальной работой, содержащей данные по k_{III} симметричных замещенных пероксидов бензоила, явилось сообщение [13], в котором k_{III} найдены при

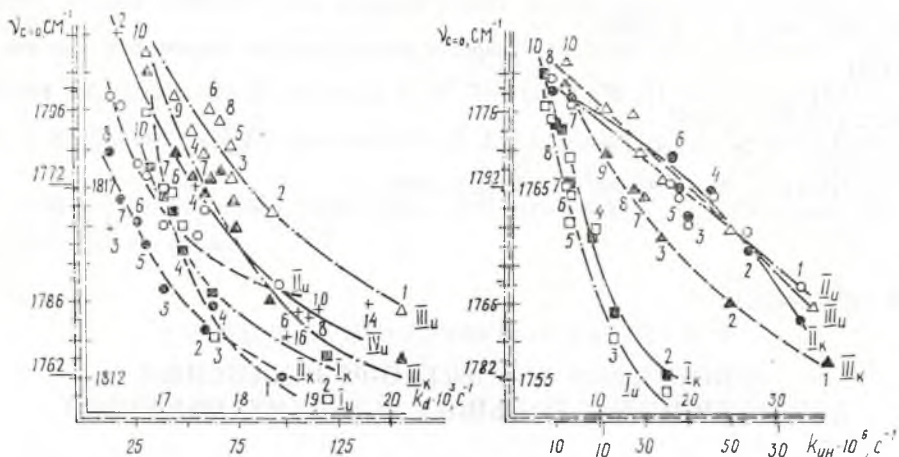


Рис. 2. Связь k_d пероксидов рядов I—IV с положениями максимумов полос $\nu_{C=O}$ в спектрах ИК поглощения (кривые I_{II}—IV_{II}) и линий $\nu_{C=O}$ в спектрах КР (кривые I_K—III_K) нумерация кривых и точек соответствует нумерации рядов пероксидов и заместителей в них

Рис. 3. Связь k_{III} пероксидов рядов I—III с положениями максимумов полос $\nu_{C=O}$ в спектрах ИК поглощения (кривые I_{II}—III_{II}) и линий $\nu_{C=O}$ в спектрах КР (кривые I_K—III_K) нумерация кривых и точек соответствует нумерации рядов пероксидов и заместителей в них

полимеризации стирола. Нами получены эти константы для несимметричных пероксидов бензоила ряда II и ранее [14] для арилатических пероксидов.

Из сопоставления данных по константам скоростей термораспада и константам инициирования реакции полимеризации (рис. 2 и рис. 3) для исследованных пероксидов следует, что зависимость эффективности f образующихся радикалов от σ констант и частот $\nu_{C=O}$ носит нелинейный характер. Связь между эффективностью f радикалов и $\nu_{C=O}$ или σ константами открывает пути дальнейшего учета и прогнозирования влияния концентрационных и структурных факторов на поведение пероксидов в технологических процессах.

Таким образом, несмотря на нелинейный характер зависимости $\nu_{C=O}$ — σ , $\nu_{C=O}$ — k_d , основная технологическая характеристика пероксидов, константа инициирования процесса полимеризации, для наиболее широко используемых классов пероксидов имеет практически линейный ход в пределах одного гомологического ряда, что позволяет прогнозировать основные направления модификации пероксидов с целью создания инициаторов полимеризации и вулканизации с заданными технологическими свойствами, а также количественно оценивать константу инициирования вновь синтезируемых пероксидов только по их колебательным спектрам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Антоновский В. Л. Органические перекисные инициаторы.— М., 1972.
2. Волошиновский Н. С., Иванчев С. С.— ЖОХ, 1974, т. 44, вып. 4, с. 892.
3. Рахимов А. И. Химия и технология органических перекисных соединений.— М., 1979.
4. Зятыков И. П., Гоголинский В. И., Сивчик В. В., Сагайдак Д. И.— ЖПС, 1978, т. 29, вып. 4, с. 652.
5. Гоголинский В. И., Сагайдак Д. И., Зятыков И. П. О влиянии типа заместителя на ИК поглощение функциональной группировки $C(O)OO(O)C$: Тез. докл. 7-й Всесоюзной конф. по химии орган. пероксидов.— Волгоград, 1980, с. 191.
6. Davison W. H. T.— J. Chem. Soc., 1951, p. 2456.
7. Bellamy L. J., Connolly B. R., Philpotts A. R. and Williams R. L.— Zeitschrift. Electrochim., 1960, B. 64, N 5, S. 563.
8. Swain C. G., Stockmayer W. H., Clarke J. T.— J. Amer. Chem. Soc., 1950, v. 72, p. 5426.

9. Matsuji Takebayasin, Taduo Shingaki and Yasumaka Ino — J. Amer. Chem. Soc., 1953, v. 73, p. 3883.
10. Денисов Е. Т. Константы скорости гомолитических жидкостных реакций.— М., 1971.
11. Юрженко А. И., Иванчев С. С., Галибей В. И.— Докл. АН БССР, 1961, т. 140, № 6, с. 1348.
12. Иванчев С. С., Юрженко А. И., Анисимов Ю. И.— ЖФХ, 1965, т. 39, № 8, с. 792.
13. Cooper W.— J. Chem. Soc., 1951, p. 3106.
14. Ольдекоп Ю. А., Былина Г. С.— Высокомолекул. соед., 1964, т. 6, с. 1617.

Кафедра физической оптики

УДК 620.183(088.8)

Г. Я. СЛЕПЯН, Е. Я. ФУРСА, С. С. ШУШКЕВИЧ

ТОПОГРАФИЯ МАГНИТНО-РЕЗОНАНСНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК БОЛЬШИХ ПЛОСКИХ ОБРАЗЦОВ

Изучение или контроль некоторых объектов методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) наталкивается на трудности, связанные со специфическими требованиями к исследуемым образцам, размеры которых должны соответствовать размерам рабочего резонатора радиоспектрометра, а при сильном нерезонансном поглощении исследуемого вещества быть еще меньше, чтобы не попадать в лучность электрической компоненты микроволнового поля. В противном случае добротность рабочего резонатора, а следовательно, и чувствительность радиоспектрометра ЭПР резко снижаются. К такому же эффекту приводит наличие в резонаторе больших отверстий для ввода и вывода образца. В итоге потенциальные возможности ЭПР как метода неразрушающего контроля и средства изучения водосодержащих, например, биологических, объектов не всегда могут быть реализованы. Тем не менее, локальные участки плоских структур типа полупроводниковых пластин, подложек интегральных схем на различных стадиях технологической обработки, тонких пленок, листьев растений, включая и находящиеся в процессе роста, могут быть исследованы методом ЭПР без ощутимого воздействия всего образца на параметры радиоспектрометра. Это достигается благодаря применению рабочего резонатора специальной конструкции, который обеспечивает как фокусировку магнитной H -компоненты микроволнового поля в строго определенном месте полости, содержащей образец, так и экранирование от микроволнового поля остальной части образца.

Способ последовательной регистрации спектров ЭПР от отдельных участков образца назовем для краткости ЭПР-скенированием (ЭПР-С). Реализации метода ЭПР-С базируются на размещении образца с внешней стороны резонатора, возле сквозного отверстия в его стенке в районе лучности магнитной компоненты микроволнового поля [1]. Резонансные условия создаются только в небольшой части исследуемого образца, расположенной перед отверстием. Перемещая образец, получают топографию его магнитно-резонансных характеристик. Пространственное разрешение и чувствительность метода зависят от локализации и интенсивности H -компоненты, перпендикулярной к поляризующему магнитному полю H_0 . Для повышения пространственной разрешающей способности предложено дополнительно локализовать поле модуляции на исследуемой части образца [2].

Основной недостаток методов ЭПР-С — низкая чувствительность. Увеличение отверстия связи не дает желаемого эффекта из-за возрастания потерь на излучение. Несколько улучшает дело сверхпроводящий резонатор [3], но это, естественно, является значительным усложнением эксперимента в целом и далеко не всегда может быть использовано для решения прикладных задач. Применительно к методу ЭПР-С вопрос о характере распределения интенсивности микроволнового поля возле отверстия в резонаторе в известной нам литературе не обсуждался. Как