

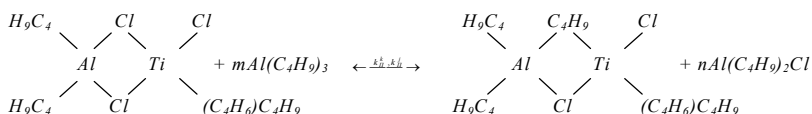
3. Денисова Т.Г. Денисов Е.Т. Геометрия переходного состояния и полярный эффект в реакциях пероксильных радикалов с кислородсодержащими соединениями // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45, № 3. – С. 325-330.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ РЕАКЦИЙ ПЕРЕХОДА АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ

Хусаинова Ю.Т., Гиззатова Э.Р., Абдулова Э.Н.
Башкирский государственный университет, Уфа

Кинетическая неоднородность активных центров полимеризации часто влечет за собой изменение кинетической активности всей каталитической системы в целом. Одной из возможных причин такого изменения является переход одного активного центра в другой. В предлагаемой работе рассматриваются активные центры полимеризации для каталитической системы $TiCl_4$ -ДИБАХ.

Проведенные исследования показали, что наиболее вероятный переход реализуется следующей схемой [1]:



В этом случае необходимо рассчитать параметры, характеризующие возможность протекания реакции перехода: k_i – константы скоростей реакций перехода, ΔG – вероятность перехода, ΔE – общую энергию.

Константы k_i определяются по формуле Аррениуса:

$$k_i = A_i \cdot \exp(-\Delta E/RT),$$

где $A_i = 10^{10} \text{ см}^3/\text{с}$, $T = 298 \text{ К}$, $R = 8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$.

Используя квантово-химические методы расчета, рассчитываются энтальпия (ΔH), энтропия (ΔS) и энергия молекул, которые при подстановке в соответствующие формулы выдают значения других параметров[2]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta E = E_{\text{дП}} + E_{\text{ЗРЕ}} - E_{\text{П}} + E_{\text{ЗРЕ}}$$

Приводимая здесь методика расчета констант скоростей реакций перехода позволяет в дальнейшем уточнять кинетическую схему процесса и решать обратную кинетическую задачу поиска значений кон-

стант скоростей реакций роста, передачи цепи и обрывов при полимеризации диенов.

1. Симохин Т.О. Исследование взаимодействия компонентов каталитических гетерогенных систем Циглера – Натта. М.:Реф.журнал химия. 1982. 254-255 с.
2. Кучанов С.И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М.:Химия. 1978. 656 с.

ВЛИЯНИЕ pH И ИОННОЙ СИЛЫ НА КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПЕРОКСИДАЗЫ ЛЬНА

Шарилина Н.С., Уткина Т.С.

Тверской государственный университет

Установлено, что пероксидаза – это гликопротеид, присутствует в различных типах растительных клеток. Пероксидаза биотканей льна мало изучена. Имеются немногочисленные косвенные указания на то, что именно этот фермент участвует и контролирует важнейшие для растительных систем процессы развития, особенно на ранних этапах их роста. В связи с этим цель работы – накопление и анализ экспериментальных данных по влиянию различных факторов – в данном случае pH и ионной силы водного раствора, меняющих интенсивность электростатических взаимодействий и вклад водородных связей – на ферментативные кинетические характеристики этого фермента, т.е. на нативность ПО.

Объектом для исследования выбраны 5-дневные проростки льна, из которых экстрагировали пероксидазу по методике [1]. При изучении ферментативных параметров ПО льна разброс значений pH водной фазы составлял: 4.4; 5.4 [2]; 6.7; 7.5. Известно [3], что изоэлектрическая точка ПО льна составляет 5.4.

Для исследования роли электростатических взаимодействий в стабилизации белковой глобулы варьировали значения ионной силы (М) водной фазы в интервале 0.1 - 0.5 [4]. Измерения специфической кинетики ферментативного процесса вели в условиях насыщения фермента - Е (ПО) субстратом - S (бензидином) (в условиях экспериментальной кинетики соблюдали необходимое условие, согласно которому концентрация Е на 2 порядка ниже концентрации S) по отработанной методике [3] контроля каталитической реакции.

Построение “геометрических портретов” течения ферментативного процесса позволило рассчитать дополнительные каталитические характеристики, определить тип ассоциативного ингибирования (или активации), охарактеризовать выявленные способы регуляции активности ПО льна, дать характеристику типов ингибирования (или активации), рас-