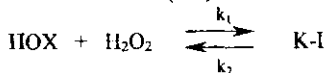
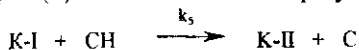


- на первом этапе формируется "зеленый" активный фермент-субстратный комплекс (К-I):



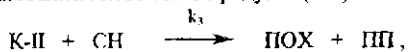
- далее, при взаимодействии с субстратом-донором водорода (СН), К-I переходит в "красный" активный комплекс (К-II) с образованием окисленного субстрата (С) в качестве побочного продукта:



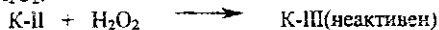
- на последнем этапе идет восстановление фермента в процессе взаимодействия К-II с СН:



Кроме того, имеется некоторая вероятность протекания процессов распада К-II с образованием побочного продукта (ПП):



или накопления неактивного комплекса (К-III) при взаимодействии К-II с избытком H_2O_2 :



Отмечена низкая специфичность фермент-субстратных комплексов К-I и К-II к донорам водорода. При участии К-I и К-II окислению легко подвергаются фенолы, аминифенолы, диамины, гидрофенолы, аминифенолы, аскорбиновая кислота, лейкопигменты и некоторые аминокислоты.

Проведен анализ целесообразных направлений исследований в этой области.

УДК 536.66:541.127.4:547.596.7:547.598.5

ТЕРМОДИНАМИКА ТЕРПЕНОВ И ТЕРПЕНОИДОВ

И.В. Гарист, С.В. Петрова-Куминская, З.А. Филиппенко,
Л.Г. Столярова, Г.Н. Роганов

Могилевский технологический институт, Беларусь

Входя в состав эфирных масел растений терпены, являются возобновляемым перспективным сырьем для малотоннажной химии. Они принимают участие в формировании вкуса и аромата пищевых продуктов, входят в состав парфюмерных композиций. В основе многих технологий их получения и переработки лежат процессы изомеризации, поддающиеся термодинамическому контролю.

В работе на основе калориметрических данных, результатов изучения химических равновесий и аддитивных расчетов определены величины энтальпий образования, абсолютных энтропий и найдены составы равновесных смесей 32 изомерных монотерпенов при 298.15 и 600 К в газовой фазе. Проведен термодинамический анализ их изомеризационных превращений.

В рассмотрение были включены все изомерные пара-ментadiensы (14 соединений), 14 изомеров аллооцимена, пинены и пиронены. Расчет выполнялся при условии максимального использования экспериментальных термодинамических данных, величины их полуэмпирических оценок привлекались лишь при их отсутствии. Аддитивные расчеты энтальпий образования, энтропий и теплоемкостей для алифатических терпенов проводились методом групповых вкладов. При этом для сопряженных углеводородов дополнительно вводились поправки на наличие в определенных конформациях их молекул сильных дестабилизирующих 1,5-С,С-взаимодействий. Термодинамические характеристики циклических терпенов определялись по аддитивной методике, учитывающей участие классифицируемых атомов в образовании конкретных циклических систем. В расчетах энтропий учитывалась симметрия молекул и энтропия смешения оптических изомеров каждого соединения.

Некоторые выводы из анализа данных по равновесным составам:

1. В интервале 298.15-600 К равновесная смесь монотерпенов практически полностью представлена пара-ментadiensами и пироненами в сопоставимых количествах.

2. В группе ментadiensов наиболее термодинамически устойчивыми являются ментadiensы-1,3; -1,4 и -2,4(8), содержание которых в равновесной смеси этих соединений изменяется с 96,0% при 298.15 К до 72,4% при 600 К.

3. Среди полностью сопряженных изомеров аллооцимена наиболее стабильны *транс*- и *цис*-аллооцимены - их суммарное содержание в равновесной смеси 93,4 и 61,1% мольн. при 298.15 и 600 К.

Результаты термодинамического анализа дают ориентиры для выбора условий осуществления конкретных реакций.

Аддитивными методами получены величины энтальпий образования и энтропий большой группы терпенов и их кислородсодержащих производных. Создана база термодинамических данных по терпенам и терпеноидам на электронных носителях.