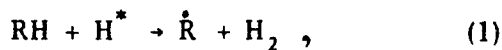


## ОБ ОТСУТСТВИИ ТОЧНОГО ЗЕРКАЛЬНОГО РАВЕНСТВА МЕЖДУ ОПТИЧЕСКИМИ АНТИПОДАМИ

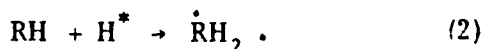
*А.И.Рискинд*

В работах [1] было показано, что во многих твердых органических веществах под действием мощных вспышек ультрафиолетового света (энергия светового импульса – несколько сот джоулей) возникают необратимые радиационные повреждения: образуются свободные радикалы, дающие интенсивные сигналы ЭПР, сходные с теми, которые получаются в результате действия на вещество проникающей радиации.

Установлен следующий механизм образования свободных радикалов [1]. Под воздействием мощных световых импульсов в поверхностных слоях облучаемого вещества рвутся R-H связи молекул и образуются значительные количества "горячих" атомов водорода  $H^*$  с кинетической энергией в пределах  $\sim 1 + 3 \text{ эв}$ . Диффундируя вглубь вещества, горячие  $H^*$ -атомы вступают во взаимодействие с молекулами RH:



или (как показало дальнейшее изучение)



Процессами (1) и (2) обуславливается накопление больших количеств ( $10^{16} - 10^{17} \text{ 1/мл}$  и выше) углеводородных радикалов в глубине облучаемых УФ-светом твердых органических веществ.

Процессы образования свободных радикалов (1) и (2) критичны к энергии  $H^*$ -атомов: процесс (1) требует значительную энергию активации, а потому возможен лишь с достаточно "горячими"  $H^*$ -атомами; наоборот, вероятность "захвата" атомарного водорода по реакции (2), должна расти с уменьшением кинетической энергии  $H^*$ -атомов.

Возникающие в моменты действия УФ-вспышек  $H^*$ -атомы, диффундируя вглубь вещества по "каналам" кристаллической решетки, последовательно проходят большое число ( $n$ ) потенциальных барьеров ("отверстий" в междузлиях). Если начальная кинетическая энергия  $H^*$ -атома —  $U_0$ , а коэффициент потери энергии при прохождении одного барьера —  $\alpha$ , то в приближении многократного прохождения

$$U \sim U_0 \alpha^n, \quad (3)$$

где  $U$  — энергия  $H^*$ -атома в конце диффузионного пути.

Конечно, лишь небольшая часть  $H^*$ -атомов попадает в "каналы" решетки и диффундирует в соответствии с условием (3). Однако, только эти  $H^*$ -атомы могут быть ответственны за образование свободных радикалов в глубине вещества. Остальные диффундирующие  $H^*$ -атомы быстро теряют свою энергию в хаотических столкновениях с решеткой (характер их движения по существу тот же, что и в аморфной среде).

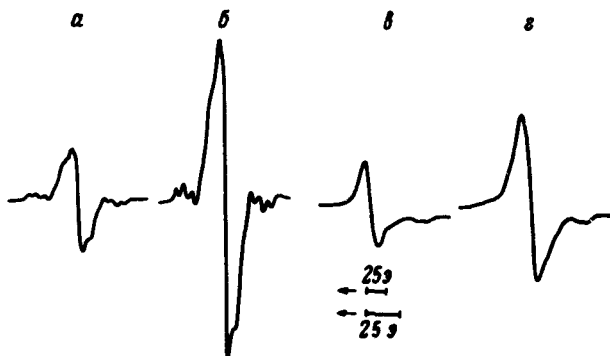
Допустим, что для какой-либо пары облучаемых веществ — гомологов различие в значениях  $\alpha$  составляет  $0,1^0$ . Тогда, при прочих равных условиях, согласно (3), достаточна длина диффузионного пути всего лишь  $\sim 10^{-3}$  см ( $10^3$  решеточных мест), для того чтобы энергии  $H^*$ -атомов в сравниваемых кристаллических образцах стали отличаться вдвое. Возникающее грубое различие в энергиях диффундирующих  $H^*$ -атомов должно вести к резким различиям в радиационных выходах свободных радикалов.

Не трудно видеть, что обсуждаемый молекулярный механизм указывает на высокую чувствительность радиационных выходов свободных радикалов при фотолизе кристаллических объектов к малейшим различиям в значениях коэффициента  $\alpha$ , или, что то же, к малейшим регулярным отклонениям в строении кристаллической решетки.

Исходя из изложенного, мы попытались применить метод импульсного фотолиза с последующей индикацией образовавшихся свободных радикалов по спектрам ЭПР для установления возможных различий (отклонений от зеркального равенства) в строении оптических антиподов.

Облучение велось на воздухе, при комнатной температуре. Номинальная энергия светового импульса (кварцевая УФ-область), в зависимости от характера облучаемых веществ варьировалась в пределах  $\sim 860 + 330$  дж. Максимальная суммарная доза облучения составляла  $\sim 10^6$  дж. Более подробные сведения о процессе облучения приведены в работах [1].

Кристаллические порошки оптических антиподов облучались попарно, после чего измерялись на спектрометре ЭПР ( $\nu_0 = 9320$  МГц) в строго одинаковых условиях, так что спектры для каждой пары изомеров (рисунок) сопоставимы по интенсивностям (точность измерения интенсивностей  $\sim 10 + 15\%$ ). Между парами изомеров сопоставимость по интенсивностям спектров отсутствует.



Спектры ЭПР свободных радикалов от облученных УФ-импульсами аминокислот (поликристаллические образцы):  
*a* — *d*-β-фенил-α-аланина; *б* — *l*-β-фенил-α-аланина; *в* — *d*-β-фенил-α-аланина солянокислого; *г* — *l*-β-фенил-α-аланина солянокислого. Верхний масштаб магнитного поля относится к спектрам рисунков *a* и *б*; нижний — рисунков *в* и *г*. В пределах каждой пары изомеров спектры сопоставимы по интенсивности

На рисунках *a* и *б* представлены спектры ЭПР от облученных УФ-импульсами кристаллических порошков *d*- и *l*-β-фенил-α-аланина. Спектры состоят из триплета (1 : 2 : 1), каждая компонента которого расщеплена на квадруплет, и одиночной линии в центре триплета. Совершенно аналогичные спектры были получены при радиоллизе замороженного бензола и некоторых других ароматических твердых веществ, причем, как показал анализ спектров, свободные радикалы содержат избыточный Н-атом, присоединенный к фенильному кольцу [2]. Это дает основание считать, что при фотоллизе фенилаланина протекает реакция (2) и образуются сво-

бодные радикалы, являющиеся результатом "захвата"  $\text{H}^*$ -атомов фенильными кольцами молекул аминокислоты. В указанных условиях наблюдаемое многократное различие в интенсивностях спектров на рисунках *a* и *б* свидетельствует о большей "прозрачности" *d*-изомера для  $\text{H}^*$ -атомов: в каком-то знаке после запятой (скорее всего третьем или четвертом) значение коэффициента  $\alpha$  (3) для *d*-изомера превосходит таковое для *l*-изомера, т. е.

$$\alpha_d > \alpha_l . \quad (4)$$

Перекристаллизовав препараты фенилаланина в водном растворе  $\text{HCl}$ , мы получили хорошо образованные кристаллы *d*- и *l*-солянокислого фенилаланина, порошки которых после УФ-облучения дали спектры, показанные на рисунках *в* и *г*. Левые интенсивные линии этих спектров ( $g_{\text{эфф}} = 2,00$ ) принадлежат радикалам фенилаланина, а слабые дублетные линии справа ( $g_{\text{эфф}} = 2,02$ ) — радикалам  $(\text{HCl})^-$ . Расщепленная на дублет линия с  $g_{\text{эфф}} > ?$  появляется только в результате УФ-облучения веществ, в решетке которых содержатся ионы хлора или других галогенов. По-видимому, при облучении происходит "захват"  $\text{H}^*$ -атомов ионами галогенов, образуются радикалы на галогене, дающие дублетную линию за счет сверхтонкого взаимодействия с присоединенным атомом водорода. Из соотношения интенсивностей спектров на рисунках *в* и *г* следует, что и для гидрохлорида фенилаланина справедливо условие  $\alpha_d > \alpha_l$ .

Аналогичные результаты, указывающие на большую "прозрачность" кристаллической решетки *d*-изомеров для  $\text{H}^*$ -атомов ( $\alpha_d > \alpha_l$ ), получены нами для оптических антиподов  $\alpha$ -аланина, тирозина, тирозина солянокислого, валина солянокислого (аминокислоты) и оптических антиподов арабита (пятиатомный спирт),

Таким образом, соединения левого (*l*) конфигурационного ряда характеризуются более плотной упаковкой частиц в кристаллической решетке и потому менее "прозрачны" для  $\text{H}^*$ -атомов, чем соединения правого (*d*) конфигурационного ряда. Наблюдаемые структурные различия (отклонения от зеркального равенства) крайне малы и практически не сказываются на физико-химических, кристаллографических и других изучаемых обычными методами свойствах оптических антиподов.

Все опыты выполнялись на химически чистых препаратах и являются полностью воспроизводимыми. Тем не менее, учитывая серьезность вытекающих из работы следствий, мы считаем, что наши наблюдения нуждаются в дальнейшем подтверждении: маловероятно, но все-таки не иск-

лючено, что по неизвестной причине все препараты левого ряда загрязнены микропримесью, понижающей прозрачность левых кристаллов по отношению к атомам водорода. Мы продолжаем исследование, с тем чтобы решить вопрос окончательно.

В заключение считаю долгом выразить глубокую благодарность Б.М. Козыреву за поддержку в работе.

Физико-технический институт  
Академии наук СССР  
г. Казань

Поступила в редакцию  
14 ноября 1969 г.

### Литература

- [ 1 ] А.И.Ривкин, Л.И.Медведев. Дан СССР, 172, 137, 1967; 181, 902, 1968
  - [ 2 ] Л.А.Блюменфельд, В.В.Воеводский, А.Г.Семенов. Применение электронного парамагнитного резонанса в химии. 1962, г. Новосибирск.
-