

М. А. НАДЖАФОВА, В. А. ШАРПАТЫЙ, академик Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

О ПРИРОДЕ РАДИКАЛОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ РАДИОЛИЗЕ ГЛЮКОЗАМИНА В ЗАМОРОЖЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Цель работы — получить сведения о природе и свойствах образующихся в замороженных водных растворах глюкозамина радикалов. По спектрам э.п.р. в облучавшихся при 77°K растворах глюкозамина (ГА) в различных матрицах (I—10 М КОН, II—2,5 и 5 М NaN_2PO_4 , III—вода)

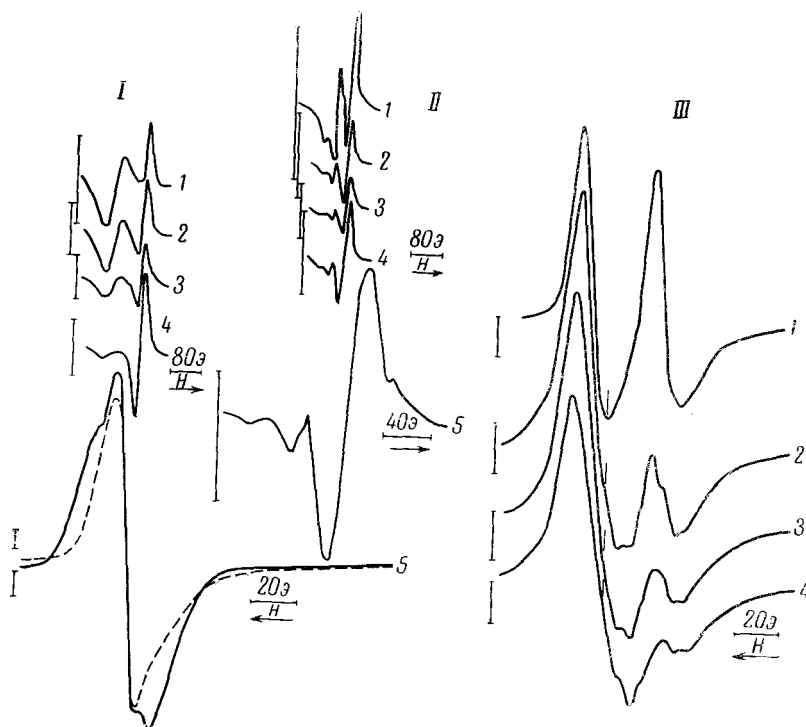


Рис. 1. Спектры э.п.р. растворов глюкозамина (ГА), облученных при 77°K в разных матрицах: I — в 10 М КОН: 1 — без глюкозамина (2 Мрад); 2 — 0,11 М ГА (доза 6 Мрад); 3 — 0,27 М ГА (доза 1 Мрад); 4 — 1,1 М ГА (доза 1 Мрад); 5 — 1,1 М ГА, пунктир — неотбеленный образец, доза 6 Мрад (предыдущие образцы отбелены). II — водные растворы: 1 — H_2O (3 Мрад), 2 — 0,27 М ГА (1 Мрад), 3 — 0,55 М ГА (1 Мрад), 4 — 1,1 М ГА (5 Мрад); 5 — 1,1 М ГА (5 Мрад). III — в фосфатно нейтральной матрице (5 М NaN_2PO_4) доза 3 Мрад: 1 — без ГА; 2 — 0,27 М ГА; 3 — 0,55 М ГА; 4 — 1,1 М ГА; слева — амплитуда эталона, вертикальная линия — место ДФПГ

идентифицировано 10 парамагнитных частиц: радикалы из матрицы — $\text{R}_\text{м}$ (OH^- — в III, OH или $\text{H}_2\text{O}^+ \dots \text{H}_2\text{PO}_4^-$ — в II, e^- , O^- — в I) и радикалы из глюкозамина — $\text{R}_\text{ГА}$. Характеристики радикалов приведены в табл. 1, спектры э.п.р. — на рис. 1 — 3.

Анализ спектров э.п.р. позволяет заключить, что во всех трех использовавшихся матрицах радикалы, образующиеся с наибольшим выходом имеют одинаковую структуру: в центральной части спектров проявляется

уширенная линия с $\Delta H_{\max} \approx 28$ гс, интерпретированная нами как результат наложения двух линий — синглетной (R_1) и дублетной (R_2); в области больших полей при 77°K — компонента линии R_1 , идентифицированной нами как квартетной. В центральной части спектра проявляются компоненты линии R_3 , расположенные одна от другой на расстоянии 39 гс.

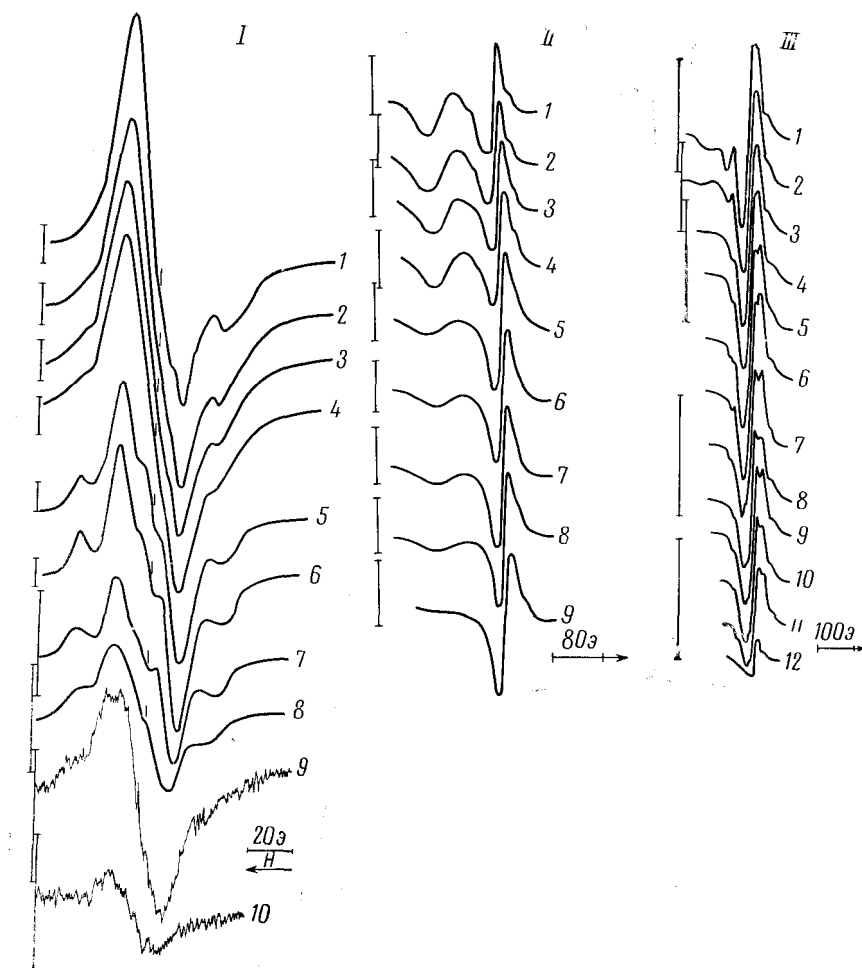


Рис. 2. Термоотжиг облученных при 77°K растворов глюкозамина (во время отжига образец выдерживался при комнатной температуре в течение различного времени, точность регистрации температуры образца не превышает $\pm 5^\circ$): I — $1,1 \text{ M GA} + 5 \text{ M NaH}_2\text{PO}_4$ (3 Мрад): 1 — 77° ; 2 — 95° ; 3 — 105° ; 4 — 140° ; 5 — 145° ; 6 — 160° ; 7 — 170° ; 8 — 170°K (запись при максимальном уровне мощности с.в.ч.), 9 — $\sim 190^\circ$, 10 — $\sim 200^\circ \text{K}$. II — $0,27 \text{ M GA} + 10 \text{ M KOH}$ (2 Мрад): 1 — 77° ; 2 — 90° ; 3 — 100° ; 4 — 105° ; 5 — 110° ; 6 — 135° ; 7 — 140° ; 8 — 145° ; 9 — 150°K . III — $1,1 \text{ M GA} + \text{H}_2\text{O}$ (5 Мрад): 1 — 77° ; 2, 3, 4 — 100° в течение разных периодов времени; 5 — 110° , 6 — 110° (в 2 раза дольше); 7 — 150° 8 — 150° (в два раза дольше); 9 — 155° ; 10 — 160° ; 11 — $\sim 190^\circ$, 12 — $\sim 200^\circ \text{K}$.

Присутствие их сказывается на уширении компонент центрального дублета R_2 . Аналогичная линия э.п.р. наблюдалась в случае радиолитиза глюкозы (1).

Основное отличие спектров э.п.р. облученных замороженных растворов глюкозамина от глюкозы связано с появлением синглетной линии э.п.р. в районе $g \sim 2$ (радикал этот образуется со сравнительно большим выходом). Другим отличием в радиационно-химическом поведении глюкозамина и глюкозы является величина $G(e_{\text{ст}})$. В растворах глюкозамина

Таблица 1

Ради- кал	Характеристики спектров э.п.р., тип матрицы, температурная область регистрации	Образование и превра- щение радикала	Примечания
$e_{ст}$	Синглет 14 гс ($g \sim 2,001$), насыщается $P_{с.в.ч} \sim 0,01$ Вт	$H_2O \xrightarrow{h\nu} H_2O^+ + e \rightarrow e_{ст}$ e реагирует с ГА	Образцы окрашены в темно-синий цвет (матрица I) и фиолетово-розо- вый (матрица II). Интенсивность окраски уменьшается с ростом кон- центрации глюкозамина (ГА). Об- разцы отбеливались светом $\lambda > 540$ мк в течение 4—3 мин.
H	Дублет 507 гс ($g \sim 2,00$), насыщается $P_{с.в.ч} \sim 0,02$ Вт, II, 77—110° К	$e + H_2PO_4^- \rightarrow H + PO_4^{3-}$ H реагирует с ГА	По мере роста концентрации ГА в II [H] падает. При выдерживании облученных образцов в жидком азо- те 48 час. [H] вдвое уменьшается в 0,55 М растворе и в 5 раз — в 1,1 М растворе ГА
OH	Асимметричный дублет, не насыщается $P_{с.в.ч} \sim 0,05$ Вт, II и III, 77—145° К	$H_2O^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH^-$ OH реагирует с ГА	G (OH) уменьшается с ростом кон- центрации ГА в растворе. [OH] при термоотжиге падает, при этом рас- тет [R ₂] в III и II матрицах (~30%)
O ⁻	Асимметричная линия ~ 120 гс, $g_{\perp} = 2,0016$, $g_{\parallel} =$ $= 2,0716$, не насыщается $P_{с.в.ч} \sim 0,5$ Вт, 77—145° К	$OH + OH^- = O^- + H_2O$ O ⁻ реагирует с ГА	G (O ⁻) падает с ростом концент- рации ГА. Концентрация O ⁻ умень- шается при термоотжиге образцов. При этом возрастает [R ₂].
R ₁ (M ⁻)	Синглет ~ 10 гс, $g \sim 2,00$, насыщается $P_{с.в.ч} \sim 0,02$ Вт, I, II, III, 77—145° К	Радикал захвата элект- рона ГА	В матрице III интенсивность ли- нии растет с увеличением концент- раций ГА. В I регистрируется чет- ко после отбеливания $e_{ст}$ видимым светом. В II R ₁ исчезает при 145° К, при этом несколько возрастает R ₂ и, очевидно, [R ₃] (четко видны край- ние компоненты)
R ₂	Дублет 28 гс, не насыща- ется $P_{с.в.ч} \sim 0,2$ Вт, I, II, III, 77—150° К	Отрыв H от C ₁ : $RH + OH = R + H_2O$	Образуются со сравнительно боль- шим выходом, [R ₂] возрастает при термоотжиге образцов за счет убо- ти окислительной компоненты радио- лиза воды (OH, H ₂ O ⁺ , ..., H ₂ PO ₄ ⁻). Под действием видимого света [R ₂] практически не изменяется
R ₃ *	Триплет 39 гс 1:2:1, не насыщается $P_{с.в.ч} \sim 0,1$ Вт, I, II, 77—190° К	Отрыв H от C ₂ , C ₃ , C ₄ , C ₆ : $R_3 \rightarrow R_5$ (при 145— 160° К)	R ₃ и R ₂ при термоотжиге в мат- рицах II и III ведут себя одинако- во. R ₃ в матрице II образуется с малым выходом, в III — выход R ₃ соизмерим с G (R ₂)
R ₄	Квартет 1:3:3:1, $\Delta H_{общ} =$ $= 61$ гс, $\Delta H = 18$ гс, насы- щается $P_{с.в.ч} \sim 0,2$ Вт, I, II, III, 77—190° К	1. а) $M + e \rightarrow R_4 + NH_3$ б) $M^- \rightarrow R_4 + NH_3$ 2. Разрыв связи C ₅ —H; отщепление амино- группы, возможно, при 77° К	Боковая компонента в области больших полей видна при 77° К. При термоотжиге в матрице III рост интенсивности компонент поч- ти не наблюдается, в II, начиная с 140° К, растет и достигает макси- мума при 160° К. Концентрация радикалов R ₄ по мере разогревания образцов возрастает до $\sim 140^\circ$ К
R ₅ *	Триплет 67 гс, $\Delta H_{1-3} =$ $= 59,5$ гс, насыщается $P_{с.в.ч} =$ $= 0,2$ Вт, II, III, 147—190° К	1. При изменении кон- формации R ₃ 2. При реакции одного из R ₄ или R _M с ГА, скажем, с от- щеплением H от C ₆ —H	~30% R ₃ участвует в образовании R ₅ при термоотжиге. Характеристики R ₅ аналогичны таковым у ради- кала, наблюдаемого в спектре ра- диолизуемой глюкозы (?). В интер- вале температур от 140 до 160° К интенсивность компонент R ₅ возра- стает в ~3 раза. При этом измене- ния других компонент не наблю- даются
R ₆ *	19—20 гс, $\Delta H_{расщепл} =$ $= 16$ гс, насыщается $P_{с.в.ч} =$ $= 0,2$ Вт, I, II, III, 160—200° К	Дегидратация первич- ных радикалов	Предполагается радикал «аллиль- ного» типа; образуется в области температур 160° К

$G(e_{ст})$ меньше, чем в растворах глюкозы, и в отличие от последних ⁽²⁾ уменьшается по мере роста концентрации вещества в растворе. Очевидно, электрон при образовании может реагировать с молекулой глюкозамина. При этом образуется радикал с синглетной линией R_1 . На участие электрона в реакциях с глюкозамином в водных растворах в случае жидкофазного радиоллиза впервые было обращено внимание Н. К. Кочетковым, Л. И. Кудряшовым, Т. М. Сенченковой. Подчеркивалось, что основная разница в радиолитическом поведении глюкозамина и глюкозы состоит в наличии аминогруппы ⁽³⁾.

Характеристики некоторых радикалов (в табл. 1 помечены звездочкой) указывают на то, что эти радикалы по своей природе сходны с радикалами глюкозы ⁽⁴⁾. Возникновение первичных радикалов мы связываем с протеканием реакции $RH + OH = R + H_2O$ (см. табл. 1). Радикал R_2 глюкозамина в отличие от такового в глюкозе, по нашей интерпретации спектра, обладает дублетной сверхтонкой структурой (а не синглетной, как в случае глюкозы ⁽⁴⁾). Приведенная в литературе интерпретация спектра э.п.р. радикала $-C_1-$ в облученных препаратах углеводов, имеющих фрагменты одинакового строения, неоднозначна ⁽⁴⁻⁶⁾. Возможно, что наличие аминогруппы в ГА способствует участию $H-C_2$ в расцеплении уровней неспаренного электрона на C_1 .

Радикал R_4 образуется непосредственно при облучении и термоотжиге в результате превращения радикала с синглетной линией R_1 , идентифицированного нами как радикал захвата электрона молекулой глюкозамина. Радикал R_5 возникает при термоотжиге образцов в области 145 — 150° К при одновременном исчезновении радикалов из матрицы.

Радикалу R_6 мы приписываем структуру аналога аллильного радикала; при облучении глюкозы ⁽¹⁾ и замороженных растворов полисахаридов ⁽⁷⁾ R_6 образуется при дегидратации первичного радикала ⁽⁸⁾.

В опытах по термоотжигу облученных препаратов удалось установить, что в фосфатно-нейтральных матрицах с ростом концентрации глюкозамина температурная область исчезновения радикалов матрицы смещается в область более низких температур.

Авторы благодарны Т. М. Сенченковой и Л. И. Кудряшову за помощь в работе.

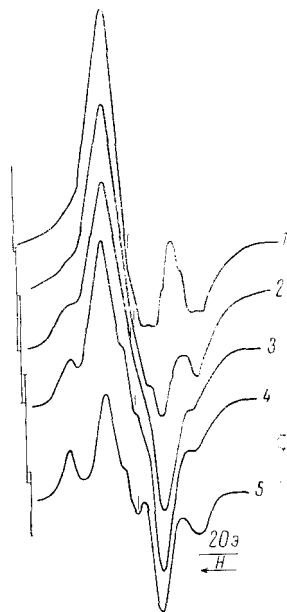


Рис. 3. Термоотжиг облученного при 77° К 0,27 М раствора глюкозамина и 5 М NaH_2PO_4 . Во время отжига образец выдерживался при комнатной температуре в течение различного времени, точность $\pm 5^\circ$: 1 — 77°; 2 — 100°; 3 — 140°; 4 — 145°; 5 — 160° К

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
22 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. И. Гольдин, В. А. Шарпаты, С. В. Маркевич, ДАН, 201, № 1 (1971).
- ² В. А. Шарпаты, А. И. Приступа и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 702.
- ³ Т. М. Сенченкова, Кандидатская диссертация, М., 1968. ⁴ J. N. Herak, K. Adamič, R. Blinc, J. Chem. Phys., 42, 2388 (1965). ⁵ J. M. Sarkar, J. C. Arthur, O. Hinojosa, Carbohydrate Res., 6, 333 (1968). ⁶ P. J. Baugh, K. Karshaw, G. O. Phillips, J. Chem. Soc. B, 1970, 1482. ⁷ В. А. Шарпаты, С. И. Гольдин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 1367. ⁸ И. В. Никитин, В. А. Шарпаты и др., ДАН, 190, 635 (1970).