

УДК 541.15

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. В. НИКИТИН, И. В. МИРОШНИЧЕНКО, Л. И. КУДРЯШОВ, М. Е. ДЯТКИНА

**СТРОЕНИЕ ПЕРВИЧНЫХ РАДИКАЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ,
ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ γ -ОБЛУЧЕНИИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
ПОЛИОЛОВ И МОНОСАХАРИДОВ**

(Представлено академиком Я. К. Сыркиным 20 XII 1971)

С целью установления связи между строением углеводов и структурой первичных радикалов, образующихся в углеводах под действием γ -радиации, были изучены в диапазоне температур 77—153° К спектры э.п.р. некоторых облученных сахарных спиртов и моносахаридов.

В качестве объектов исследования выбраны поликристаллические пентиты (арабит, ксилит, рибит), гекситы (дульцит, маннит, сорбит), пентозы (арабиноза, ксилоза, рибоза) и гексозы (галактоза, глюкоза, манноза). Образцы марки х.ч. вакуумировались (10^{-3} мм рт. ст.) при 70° С и облучались на источнике Co^{60} (доза 5 Мрад) при 77° К. Наиболее характерные спектры э.п.р. исследованных соединений, записанные в условиях отсутствия насыщения, приведены на рис. 1. В спектрах всех изученных углеводов, за исключением арабинозы, не обнаружены сверхтонкие (с.т.) расщепления 16—18 э, возникающие в случае взаимодействия неспаренного электрона с α -протонами (¹, ²). Это указывает на отсутствие образования в процессе облучения радикалов, возникающих в результате разрыва С—С- и С—О-связей, а также связей С—Н в концевых группах —CH₂ОН.

Таким образом, в поликристаллических полиолах и моносахаридах при γ -облучении образуются первичные радикалы только вследствие разрывов С—Н-связей у вторичных атомов углерода.

По характеру сверхтонкой структуры (с.т.с.) в спектрах э.п.р. можно выделить следующие характерные сигналы: дублет триплетов (соотношение интенсивностей компонент в триплете 1:2:1), квартет 1:3:3:1, триплет 1:2:1 и дублет 1:1. Наличие дублета триплетов с с.т. расщеплениями $\Delta H_1 = 38$ и $\Delta H_2 = 12$ э указывает на взаимодействие неспаренного электрона с тремя β -протонами, два из которых являются эквивалентными. Такая с.т.с. наблюдается в ксилите (локализация неспаренного электрона на атомах углерода C₂ или C₄) и в дульците (локализация на C₂ или C₃).

Квартетная с.т.с. ($\Delta H = 18$ э), характеризующая взаимодействие неспаренного электрона с тремя эквивалентными β -протонами, обнаружена только в случае арабинозы (локализация на C₁). Эквивалентность β -протонов у C₃ и C₅ обусловлена в радикалах такого типа, как показано в работе (³), искажением конформации пиранозного цикла. Триплетная с.т.с., возникающая при взаимодействии неспаренного электрона с двумя эквивалентными β -протонами, наблюдается в ксилите и рибите (локализация на C₃), в сорбите (локализация на C₃ или C₄), в ксилозе и рибозе (локализация на C₂ или C₃), в глюкозе и маннозе (локализация на C₂, C₃ или C₄).

Обращает на себя внимание тот факт, что триплетная с.т.с. обнаружена только в спектрах углеводов, углеродная цепь которых, согласно кристаллографическим данным (⁴), способна к скручиванию вокруг С—С-связей, возникающему в результате пространственного взаимодействия гидроксильных групп у альтернантных асимметрических атомов углерода с одинаковой конфигурацией (см. табл. 1).

По-видимому, пространственная эквивалентность β -протонов в углеводных радикалах зависит не только от строения исходной молекулы, но и от возможности скручивания конформации радикала вокруг С—С-связей. Так, например, в рибите при разогревании образца от 77 до 93° наблюдается переход дублет-дублетной с.т.с. ($\Delta H_1 = 32$, $\Delta H_2 = 12$ э) в триплетную ($\Delta H = 22$ э), т. е. взаимодействие неспаренного электрона с двумя неэквивалентными β -протонами переходит во взаимодействие с двумя эквивалентными β -протонами. Этот факт, свидетельствующий об изменении кон-

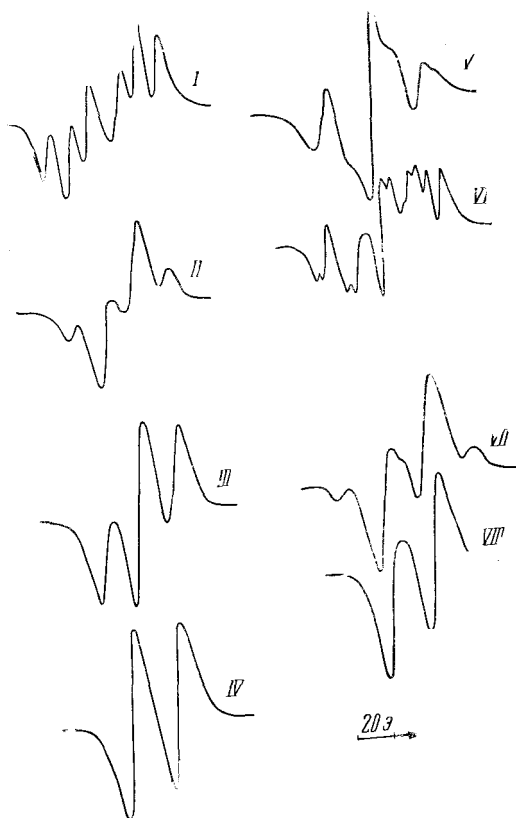


Рис. 1. Характерные спектры э.п.р. γ -облученных при 77° К поликристаллических сахарных спиртов и моносахаридов. I — дульцит (галактит), 153° К, дублет триплетов (1:2:1:1:2:1); II — арабиноза, 143° К, квартет (1:3:3:1); III — рибит, 93° К, триплет (1:2:1); IV — маннит, 77° К, дублет (1:1); V — глюкоза·Н₂О, 77° К, суперпозиция дублета (1:1) и триплета (1:2:1); VI — глюкоза·Н₂О, 143° К, суперпозиция дублета (1:1) и триплета (1:2:1), компоненты которых подрасщеплены на α -гидроксильном протоне; VII — глюкоза, 77° К, суперпозиция дублета (1:1) и триплета (1:2:1); VIII — глюкоза, 153° К, дублет (1:1)

у альтернантных асимметрических атомов углерода с одинаковой конфигурацией.

Как видно из рис. 1, триплетные и дублетные компоненты на спектре кристаллогидрата глюкозы (глюкоза·Н₂О) при 143° подрасщепляются на две компоненты. Такое подрасщепление ($\Delta H = 5-7$ э), по мнению Уеды (⁵), обусловлено некоторым изменением конформации пиранозного цикла радикала при разогревании образца, в результате чего во взаимо-

формации радикала, может быть объяснен только возникновением при разогревании образца дополнительного скручивания углеродной цепи радикала вокруг С—С-связей, в результате которого два неэквивалентных β -протона становятся эквивалентными. Выдвинутые предположения подтверждаются также и тем, что в облученных углеводах, в исходных молекулах которых отсутствует альтернантное взаимодействие гидроксильных групп, вызывающее скручивание углеродной цепи (арабит, дульцит, маннит, арабиноза, галактоза) наблюдается только дублетная с.т.с., характеризующая взаимодействие неспаренного электрона с одним β -протоном, хотя места локализации неспаренного электрона, за исключением С1 в моносахаридах, аналогичны тем, которые были указаны ранее для триплетной с.т.с., т. е. второй β -протон в данном случае фактически не входит во взаимодействие с неспаренным электроном.

Следовательно, симметричное расположение двух β -протонов относительно p_z -орбитали неспаренного электрона, локализованного на С₃ или С₄ в случае полиолов и на С₂, С₃ или С₄ в случае моносахаридов, возможно только в углеродной цепи радикалов, способной скручиваться вокруг С—С-связей за счет пространственного взаимодействия гидроксильных групп

Конформации кристаллических полиолов и моносахаридов

Соединение	Конфигурация * асимметрических атомов углерода	Конформация углеродной цепи
Арабит	2L 3D 4D	Нескрученная
β -L-арабиноза	1a2e3e4a	»
Ксилит	2D 3L 4D	Скрученная вокруг C ₂ —C ₃ или C ₃ —C ₄
α -D-ксилоза	1a2e3e4e	То же
Рибит	2D 3D 4D	» »
β -D-рибоза	1e2e3a4e	» »
Дульцит (галактит)	2D 3L 4L 5D	Нескрученная
α -D-галактоза	1a2e3e4a	»
Сорбит (глюцит)	2D 3L 4D 5D	Обнаружена конформация, скрученная только вокруг связи C ₂ —C ₃
α -D-глюкоза	1a2e3e4e	Скрученная вокруг C ₂ —C ₃ или C ₃ —C ₄
Маннит	2L 3L 4D 5D	Нескрученная
β -D-манноза	1e2a3e4e	Скрученная вокруг C ₁ —C ₂ или C ₂ —C ₃

* L, D — конфигурация асимметрического атома углерода; а, е. — аксиальный и экваториальный заместители (ОН).

действие с неспаренным электроном наряду с β -протонами начинает входить α -гидроксильный протон. Более слабое, чем в глюкозе, подрасщепление дублетных и триплетных компонент на α -гидроксильном протоне зафиксировано также в спектрах ксилозы и маннозы.

Этот экспериментальный факт ставит под сомнение утверждение, что триплетная с.т.с. в гексозах обусловлена взаимодействием неспаренного электрона, локализованного на C₅, с двумя эквивалентными β -протонами свободно вращающейся группы —CH₂OH (⁶, ⁷), так как в положении 5 нет α -гидроксильной группы.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
20 XII 1971

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. O. C. Norman, R. J. Pritchett, J. Chem. Soc. B, 1967, 1329. ² И. В. Никитин, В. А. Шарпаты и др., ДАН, 190, 635 (1970). ³ H. Ueda, J. Phys. Chem., 67, 966 (1963). ⁴ G. A. Jeffrey, H. S. Kim, Carbohydr. Res., 14, 207 (1970). ⁵ H. Ueda, J. Phys. Chem., 67, 2485 (1963). ⁶ M. A. Collins, Nature, 193, 1061 (1962). ⁷ P. J. Baugh, K. Kershaw, G. O. Phillips, Nature, 221, 1138 (1969).