

УДК 541.15

ХИМИЯ

И. В. НИКИТИН, И. В. МИРОШНИЧЕНКО, Л. И. КУДРЯШОВ,
[М. Е. ДЯТКИНА], член-корреспондент АН СССР Н. К. КОЧЕТКОВ

ИЗУЧЕНИЕ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 77—190° К
γ-ОБЛУЧЕННЫХ ПРИ 77° К ЗАМОРОЖЕННЫХ
ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МОНОСАХАРИДОВ

Настоящая работа была поставлена с целью изучения радикальных продуктов в γ-облученных при 77° К замороженных водных растворах моносахаридов в интервале температур 77—190° К.

В качестве объектов исследования были выбраны насыщенные водные растворы пентоз (β-*L*-арабиноза, α-*D*-ксилоза, β-*D*-рибоза) и гексоз (α-*D*-галактоза, α-*D*-глюкоза, β-*D*-манноза), приготовленные на бидистиллате в атмосфере аргона. При 77° К в случае галактозы (концентрация раствора не более 1 мол/л) наблюдалась непрозрачная поликристаллическая фаза, в остальных моносахаридах (концентрация раствора более 3 мол/л) возникла прозрачная стеклообразная матрица. Замороженные водные растворы моносахаридов облучались при 77° К на источнике Co⁶⁰ (доза 5 Мрад). Спектры э.п.р. облученных образцов записывались в интервале температур 77—190° К после предварительного термоотжига. Наиболее характерные спектры исследованных моносахаридов (галактоза и ксилоза), записанные в условиях отсутствия насыщения, представлены на рис. 1.

При 77° К облученные замороженные растворы моносахаридов имеют темно-фиолетовую окраску, обусловленную присутствием стабилизированного электрона (e_{st}^-). Спектры всех окрашенных образцов при 77° К, за исключением галактозы, представляют собой суперпозицию сигналов e_{st}^- (синглет в центре спектров) и радикалов из растворенного вещества, имеющих дублетную (в арабинозе $\Delta H = 38$ э, в остальных моносахаридах $\Delta H = 23-25$ э), триплетную ($\Delta H = 32$ э, обнаружена во всех моносахаридах, кроме арабинозы), квартетную (только в арабинозе, $\Delta H = 18$ э) и триплет-дублетную с.т.с. (только в ксилозе, $\Delta H_1 = 38$ и $\Delta H_2 = 12$ э). В галактозе (поликристаллическая непрозрачная матрица) при 77° К наблюдается еще сигнал радиаклов ОН из растворителя (ср. I и VI). После отбеливания образцов нефилтрованным светом ртутной лампы ДРШ-1000 на спектрах э.п.р. при 77° К исчезает синглет e_{st}^- (ср. I и II, VI и VII).

Отсутствие в спектрах первичных радикалов (за исключением сигнала с квартетной с.т.с., см. ниже в тексте) расщеплений с $\Delta H = 16-18$ э, характерных для углеводных радикалов с α-протонами^(1, 2) (разрыв С—О- и С—С-связей, а также связей С—Н у атомов С₅ в пентозах и С₆ в гексозах), дает основание считать, что эти радикалы возникли в результате разрыва С—Н-связей у атомов углерода С₁, С₂, С₃ и С₄ в пентозах и С₁, С₂, С₃, С₄ и С₅ в гексозах.

Сравнение спектров γ-облученных «поликристаллических» и «стеклообразных» образцов моносахаридов при 77° К показывает, что радикалы ОН из растворителя, как и в случае замороженных водных растворов полиолов⁽³⁾, регистрируются только в поликристаллических матрицах (см. рис. 1). Особенно четко постепенное уменьшение интенсивности сигнала ОН по сравнению с сигналами радикалов из сахара удается наблюдать при переходе от «поликристалла» (концентрация раствора не более 2 мол/л) к «стеклу» (концентрация больше 3 мол/л) для тех моносахаридов, которые хорошо растворяются в воде⁽⁴⁾ (во всех случаях, кроме галактозы).

Из сопоставления спектров γ -облученных (отбеленных светом) образцов замороженных водных растворов и поликристаллических моносахаридов (^{5, 6}) в интервале температур 77–110° К можно заключить, что по своей структуре они практически идентичны. Это позволяет интерпретировать полученные результаты по аналогии с изученными ранее поликристаллическими моносахаридами (^{5, 6}), т. е. приписать сигналы э.п.р., на-

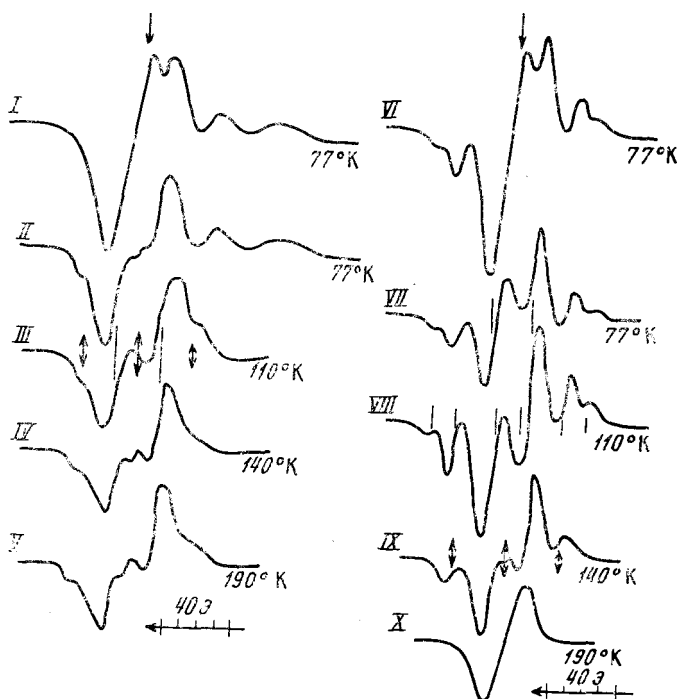


Рис. 1. Характерные спектры э.п.р. γ -облученных при 77° К замороженных водных растворов моносахаридов, записанные в интервале температур 77–190° К. Все спектры, кроме I и VI, записаны после фотоотжига при 77° К нефiltroванным светом ртутной лампы ДРШ-1000. α -D-галактоза (поликристаллическая матрица). I — суперпозиция синглета ($e_{\text{сг}}^-$), дублета, триплета (первичные радикалы из растворенного вещества) и сигнала $\dot{\text{O}}\text{H}$ (радикалы из растворителя); II — суперпозиция дублета, триплета (первичные радикалы) и сигнала $\dot{\text{O}}\text{H}$; III, IV и V — суперпозиция дублета и триплета (первичные радикалы). α -D-ксилоза (стеклообразная матрица): VI — суперпозиция синглета ($e_{\text{сг}}^-$), дублета, триплета и триплета дублетов (первичные радикалы из растворенного вещества); VII, VIII — суперпозиция дублета, триплета и триплета дублетов (первичные радикалы); IX — суперпозиция дублета и триплета (первичные радикалы); X — синглет (вторичные радикалы). Положение дублетных, триплетных и триплет-дублетных компонент отмечено на спектрах вертикальными линиями и двойными стрелками. Вертикальные стрелки (над спектрами) указывают положение g -фактора дифенилпикрилгидразила (ДФПГ), а горизонтальные (под спектрами) — масштаб и направление поля

блюдаемые в γ -облученных пентозах и гексозах при 77° К, первичным радикалам, возникшим в результате разрыва С—Н-связей в положениях 1, 2, 3 и 4. В пользу отсутствия в гексозах радикалов, образовавшихся за счет разрыва С—Н-связей у C_5 , свидетельствует, например, такой факт: в глюкозе и маннозе была зафиксирована триплетная с.т.с. с $\Delta H = 32$ э, наличие которой можно формально объяснить локализацией неспаренного электрона на C_5 (^{7, 8}). Однако это противоречит данным (^{5, 9}), согласно

которым расщепление в триплете, обусловленное взаимодействием неспаренного электрона с двумя эквивалентными β -протонами свободно вращающейся группы $-\text{CH}_2\text{OH}$, не превышает 10–12 э.

Согласно данным ⁽¹⁾, сигналы с дублетной с.т.с., зарегистрированные во всех моносахаридах, следует приписать радикалам, возникшим вследствие разрыва $\text{C}-\text{H}$ -связи у C_1 , где эта связь ослаблена за счет оттягивания электронов на циклический и гидроксильный атомы кислорода. В соответствии с результатами, полученными для поликристаллических образцов ^(5, 6), следует считать, что в замороженных водных растворах радикалы с триплетной с.т.с. возникают преимущественно в тех моносахаридах, где имеет место пространственное взаимодействие гидроксильных (1–3 или 2–4) у альтернантных асимметрических атомов углерода с одинаковой конфигурацией ⁽¹⁰⁾, приводящее к ослаблению $\text{C}-\text{H}$ -связей у C_2 и C_3 . Неспаренный электрон в этих радикалах в случае β -D-маннозы (взаимодействие 1–3) локализован на C_2 , а в случае α -D-ксилозы, β -D-рибозы и α -D-глюкозы (взаимодействие 2–4) — на C_3 .

В радикалах с квартетной с.т.с., зафиксированных в арабинозе, неспаренный электрон локализован на C_4 и взаимодействует с тремя эквивалентными β -протонами (одним H_3 и двумя H_5). Эквивалентность β -протонов относительно p_z -орбитали неспаренного электрона обусловлена некоторым искажением пиранозного цикла ⁽¹¹⁾. Образованию этих радикалов способствует ослабление $\text{C}-\text{H}$ -связи у атома углерода (в арабинозе у C_4), связанного с аксиальным гидроксильным ⁽¹⁾. Поскольку в галактозе (где отсутствует взаимодействие альтернантных гидроксильных) в положении 4 так же, как и в арабинозе, находится аксиальный гидроксил, можно допустить, что сигнал с триплетной с.т.с. в данном случае принадлежит радикалам, в которых неспаренный электрон, локализованный на C_4 , взаимодействует с двумя эквивалентными аксиальными β -протонами (H_3 и H_5).

Как видно из рис. 1, VI–VIII, спектры ксилозы в интервале температур 77–110° К представляют собой суперпозицию сигналов с дублетной, триплетной и триплет-дублетной с.т.с. Триплет дублетов, исходя из пространственной формулы ксилозы, может быть приписан радикалам с искаженным пиранозным циклом ⁽¹¹⁾, в которых неспаренный электрон, локализованный на C_4 , взаимодействует с двумя эквивалентными аксиальными β -протонами H_3 и H_5 (триплет, $\Delta H = 38$ э) и одним экваториальным β -протоном H_2 (дублет, $\Delta H = 12$ э) *.

Несмотря на общее сходство спектров γ -облученных замороженных водных растворов и поликристаллических моносахаридов в интервале температур 77–110° К, между ними существуют и некоторые различия. Так, например, интенсивность сигналов с триплетной с.т.с. в поликристаллических образцах ⁽⁶⁾ значительно выше, чем в случае замороженных водных растворов. То же самое можно сказать и относительно сигналов с квартетной с.т.с. в арабинозе. Что касается триплет-дублетной с.т.с., то в поликристаллической ксилозе она не была зарегистрирована.

Все перечисленные факты объясняются тем, что в поликристаллических образцах ⁽⁶⁾ радикалы возникают за счет распада возбужденных молекул, тогда как в водных растворах они возникают в результате реакций продуктов радиолитического разложения воды с молекулами растворенного вещества ⁽¹²⁾.

В интервале температур 180–220° К общая ширина сигналов э.п.р. постепенно уменьшается, спектры упрощаются и, в конечном итоге, во всех случаях регистрируется синглет (см. рис. 1, X). Такие существенные изменения в спектрах возможны только в результате протекания в исследуемых образцах химических процессов, среди которых, согласно данным ^(1, 2), наиболее вероятными будут процессы дегидратации первичных радикалов.

* В случае радикалов с неискаженным пиранозным циклом расщепление на экваториальных β -протонах равно нулю ⁽¹⁾.

Отсутствие в γ -облученных замороженных водных растворах конечных радикальных продуктов с дублетной, триплетной и триплет-квадруплетной с.т.с., зафиксированных ранее при комнатной температуре в поликристаллических образцах (⁶), позволяет заключить, что протекание процессов дегидратации одинаковых первичных радикалов, стабилизированных в различных матрицах (кристалл и лед), существенно зависит от природы матрицы (¹³).

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

Поступило
23 VIII 1972

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

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. O. C. Norman, R. I. Pritchett, J. Chem. Soc. B, **1967**, 1329. ² И. В. Никитин, В. А. Шарпаты и др., ДАН, **190**, 635 (1970). ³ И. В. Никитин, И. В. Мирошниченко и др., ДАН, **207**, № 4 (1972). ⁴ I. D. Zimbrick, L. S. Myers, J. Chem. Phys., **54**, 2899 (1971). ⁵ И. В. Никитин, И. В. Мирошниченко и др., ДАН, **204**, № 2, 387 (1972). ⁶ И. В. Никитин, И. В. Мирошниченко и др., ДАН, **206**, № 4 (1972). ⁷ M. A. Collins, Nature, **193**, 1061 (1962). ⁸ P. J. Vauugh, K. Kershaw, G. O. Phillips, Nature, **221**, 1138 (1969). ⁹ W. T. Dixon, R. O. C. Norman, A. L. Buley, J. Chem. Soc., **1964**, 3625. ¹⁰ G. A. Jeffrey, H. S. Kim, Carbohydr. Res., **14**, 207 (1970). ¹¹ H. Ueda, J. Phys. Chem., **67**, 966 (1963). ¹² М. Т. Наджимиддинова, В. А. Шарпаты, ДАН, **180**, 909 (1968). ¹³ M. J. A. de Bie, R. Braams, Chem. Phys. Letters, **4**, 331 (1969).