

УДК 544.15

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. А. ШАРПАТЫЙ, М. Н. СУЛТАНХОДЖАЕВА

**ОБРАЗОВАНИЕ И ПРЕВРАЩЕНИЕ РАДИКАЛОВ ГЛЮКОЗЫ,
2-ДЕЗОКСИГЛЮКОЗЫ И 2-ДЕЗОКСИРИБОЗЫ
В ЗАМОРОЖЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ
ПРИ ГАММА-ОБЛУЧЕНИИ**

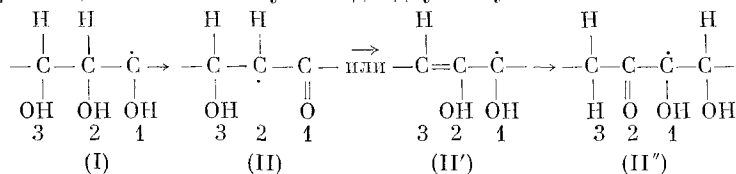
(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 16 VIII 1972)

Методом э.п.р. изучалось образование и превращение радикалов глюкозы (ГЛ), 2-дезоксиглюкозы (ДГ) и 2-дезоксирибозы (ДР) в замороженных водных (H_2O (I) и D_2O (II)) растворах и в растворах 5 М NaH_2PO_4 (III), 4,5 М H_3PO_4 (IV), 10 М КОН (V). Облучение образцов и запись спектров э.п.р. проводили при 77° К, методика приготовления и облучения образцов не отличалась от изложенной в работах ⁽¹⁻³⁾. Для того чтобы идентифицировать радикалы, использовали препараты обычной и дейтеро-замещенной глюкозы ($-\text{OD}$), образцы подвергались термо- и фотоотжигу, воздействию различных уровней мощности с.в.ч.

На рис. 1 приводятся спектры э.п.р. облученных растворов углеводов (термоотжиг радикалов, увеличение температуры сверху вниз). В табл. 1 даны характеристики идентифицированных нами радикалов. При расшифровке спектров исходили из того, что: 1) первичные радикалы углеводов в растворах образуются по реакциям $\text{RH} + \text{OH}(\text{H}) = \text{R} + \text{H}_2\text{O}(\text{H}_2)$ ⁽¹⁾; 2) при различных типах воздействия (перечисленных выше) на образец компоненты линии э.п.р. * одного радикала изменяются симбатно; 3) в образовавшемся радикале сохранена в основном структура исходной молекулы, с.т.с. спектра э.п.р. обусловлена взаимодействием неспаренного электрона с α - и β -протонами (ΔH соответственно равна 18 и 0—36 Гс ⁽⁴⁾). Проведенный анализ спектров э.п.р. позволил сделать вывод, что в каждом из облучавшихся растворов образуется по крайней мере пять первичных радикалов растворенного углерода ($\text{R}_1 - \text{R}_5$, табл. 1).

Эти радикалы по мере размораживания образца вступают в реакции изомеризации, дегидратации и превращаются с разрушением циклической структуры в зависимости от типа используемой матрицы с большим или меньшим выходом.

Предположение о протекании реакции дегидратации радикалов делается нами на основании сопоставления спектров э.п.р. облученных растворов исследовавшихся углеводов и полисахаридов ⁽⁵⁾. Во всех без исключения случаях (см. линии $\text{R}_7(\text{A})$ рис. 1 *Id, He, ж*) термоотжиг образцов сопровождается образованием радикалов с дублетной линией э.п.р. ($g = 2,0067$, $\Delta H \cong 15$ Гс). Характеристики линии указывают на делокализацию электрона в радикале по фрагменту типа аллильного ⁽⁶⁾, включающему карбоксильную группу. Радикал такой структуры, предположили, может образоваться при отщеплении молекулы воды двумя путями:



* В первом приближении; подразумевается линия с хорошо разрешенной с.т.с.

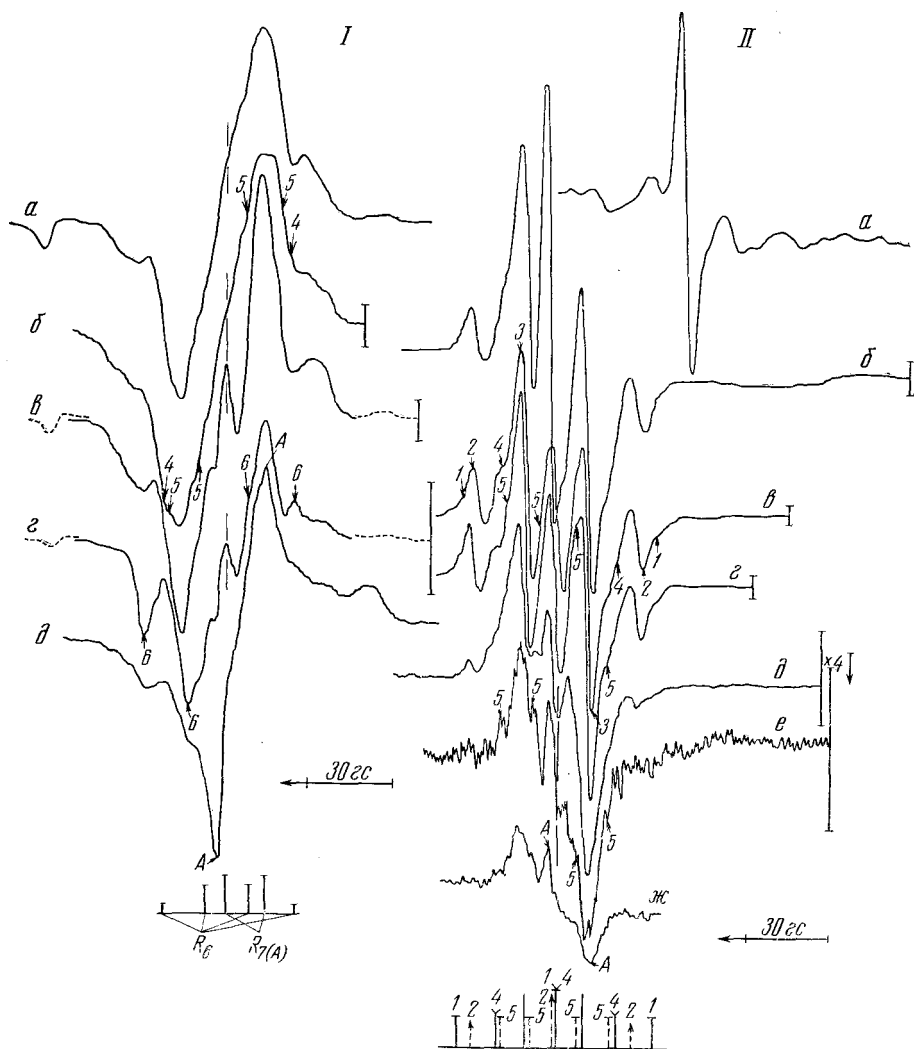


Рис. 1. Спектры э.п.р. облученных при 77° К растворов глюкозы (I — 5 M в 4,5 M H_3PO_4 , ~6 Mрад), дейтерозамещенной (—OD) глюкозы (II — ~4 M в D_2O , 5 Mрад); запись спектров при 77° К, при $P_{\text{свч}} \sim 0,01$ Вт, для I: а — после облучения; б — отжиг при 133° в течение 8 мин., в — при 163°, 8 мин., г — при 203°, 10 мин.; для II: а — после облучения $P_{\text{свч}} = 10^{-6}$ Вт, б — после фотоотжига ест при 77°, в — после отжига образца при комнатной температуре 12 сек., г — 17 сек., д — 20 сек., е — повторно 20 сек., ж — 23 сек

При этом дополнительно необходимо допустить, что в радикале II неспаренный электрон не взаимодействует с протоном 3, а в радикале II', наоборот, взаимодействует с протоном соседней оксиметиленовой группы из-за структурных особенностей исходной молекулы. Основанием для таких предположений могут служить результаты исследований методом э.п.р. структуры радикалов аналогичного строения, образующихся при взаимодействии радикалов OH с α - и β -ненасыщенными альдегидами (⁷). Аналогично (⁴) предполагаем, что пусковым процессом в образовании радикала II в замороженном водном растворе является одноэлектронный сдвиг в радикале I, обусловленный присутствующими в системе ионами H^+ (наиболее интенсивная линия R_7 наблюдается в фосфорно-кислой матрице, рис. 1, Id). Из антибатности в ходе изменения интенсивности компонент линий э.п.р. при размораживании облученных растворов глюкозы и 2-дез-

Характеристики спектров э.п.р. радикалов глюкозы*, 2-дезоксиглюкозы и 2-дезоксирибозы, идентифицированных в облученных при 77° К растворах** (различных матрицах)

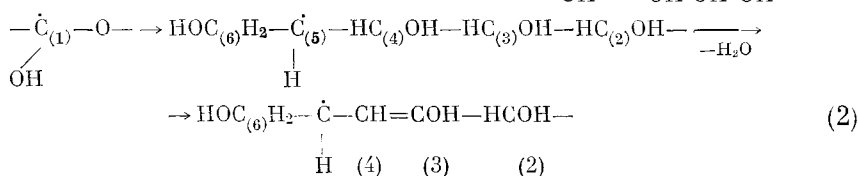
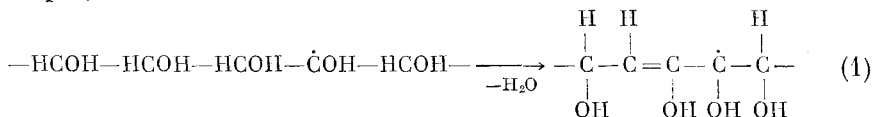
Радикал (предполагаемый радикал глюкозы)	С.т.с., g-фактор	$\Delta H_{\max}$, гс	ΔH , гс	Температурная область регистрации радикалов, °К
$R_1(C_5, C_6)$	Триплет 1:2:1, 2,0036	66—70*; 61 (ДПР) 75 (ВДПР)	30,5 (V)	До ~183° С (I—V), предполагается, что H_4 не участвует в расщеплении; $[R_1]$ растет с исчезновением H ; в ДПР до 213°, в ИГП до 163°, в ДГ до 173°
$R_2(C_5, C_2)$	Триплет 1:2:1, 2,002—2,003	59 (IV)—61 (II) ~51 (ДПР), 51 (ВДПР), 67 (ДГ)	26 (III) — 29 (V)	До 183° (I—IV), $[R_2]$ растет с исчезновением OH ; в ДПР до 213°, в ДГ до 173°
$R_3(C_1)$	Дублет 1:1, 2,003	28 (IV)—31 (V) 31,7 (ДПР); 32,7 (ВДПР), 32 (ДГ)	26 (V) 21 (ДПР) 22,3 (ВДПР)	До 183° (I—V), $R_4 \rightarrow R_6$ (III, 163°), R_7 (133—173°); R_3 (ДПР, 153°) $\rightarrow R_6$
$R_4(C_2, C_6)$	Триплет 1:2:1 2,004 (V); квинтет (ДПР) 1:2:2:2:1, 2,003; 2,0036 (V)	41,5 (V); 85+1 (ДПР); 90 (ВДПР)	20 (V); 20 (ДПР) 20,7 (ВДПР)	I—V, $R_4 \rightarrow R_7$; R_4 (ДПР, 213°) $\rightarrow R_6$, проявляется в уширении линии R_6 ; R_4 (ДГ) исчезает при 173—203°
$R_5(C_4)$	Дублет дублетов 1:1:1:1, 2,0036; триплет (ДПР) 1:2:1; дублет дублетов (ДГ) 1:1:1:1	36; 45 (ДПР), 42 (ВДПР); 38 (ДГ)	$\Delta H_1 = 24$, $\Delta H_2 = 11,4$; 19,5 (ВДПР) $\Delta H_1 = 11,7$ (ДГ) $\Delta H_2 = 36$ (ДГ)	До ~200° (I, II, IV), в сухом препарате (ДПР) дублет — дублетов; до ~213° (ДГ)
$\dot{C}HO$	Ассим. дублет 2,0008		120	Втор. радикал, до 190° (IV)
$R-\dot{C}=O$	Синглет 2,0009	4—5	—	Втор радикал, до 100° (II); до 143° (ДПР); до 133—173° (ДГ)
R_6	Квартет 1:3:3:1, 2,002	52, 52 (ДГ)	15,5; 15 (ДПР), 10 (ВДПР)	Втор. радикал, до 210° (I—IV), образуется из R_3 , возможно, из R_1 и R_4
$R_7(A)$	Дублет 1:1, 2,0067	17 (I—IV); 18,7 (ДПР); 16,5 (ВДПР), 17,5 (ДГ)	13, 14 (ДПР), 13 (ВДПР)	Втор. радикал, до 210° (I—IV), образуется из R_4 , возможно, из R_3 ; до 163° (ДПР); в ДГ образуется при 173°, исчезает при 213°
R_8	Квинтет (ДПР) 1:4:6:4:1, 2,0036		12,4	Образуется из R_3 (V); $R_8 \rightarrow R_7$

* Для растворов разных концентраций глюкозы: от 0,3 до ~4 М.

** ДПР — 4 М в H_2O , 0,075 М в 10 М КОН, доза 6 Мрад; ДГ — 0,6 М в I, доза 5 Мрад.

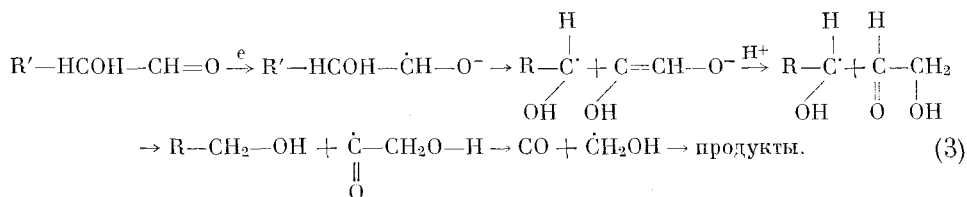
оксисахаров заключаем, что в радикал превращаются соответственно радикалы $\dot{C}_1$, $\dot{C}_4$ и $\dot{C}_5$, $\dot{C}_5$, $\dot{C}_2$, соответственно.

Ко второму типу вторичных радикалов следует отнести радикал аллильного типа, в котором неспаренный электрон делокализован по фрагменту, не включающему карбонильную группу. Линия э.п.р. этого радикала (R_6) имеет $g = 2,002$, соотношение интенсивности компонент 1:3:3:1, $\Delta H = 15$ гс (R_6 наиболее отчетливо виден на рис. 1, I₂) С учетом данных опытов термоотжига замороженных растворов глюкозы в D_2O (рис. 1, II) и в фосфорно-кислой матрице (рис. 1 I), а также данных по 2-дезоксисахарам и полисахаридам (замороженным водным растворам) (5), можно было предположить, что в замороженных растворах углеводов протекают два типа процессов:



При этом, как и в рассмотренном ранее случае, необходимо предположить, что в образующемся по реакции (2) радикале с неспаренным электроном не взаимодействует один из протонов (H_6 или H_2).

Третий тип вторичных радикалов — радикал с синглетной линией ($g = 2,0009$, $\Delta H_{\max} \sim 5$ Гс), идентифицирован нами, подобно (⁸), как $R-\dot{C} = O$. Наряду с вариантом (⁸), можно предположить, что его образование вызвано участием электрона; превращение $R-\dot{C} = O$ протекает по схеме:



Электрон захватывает карбонильная группа нециклической молекулы углевода. При этом образуется анион-радикал (очевидно, $\Delta H \leq 23$ Гс, $g \sim 2,003$), характеристики которого подобны таковым для анион-радикалов пептидов (⁹), дикарбоновых кислот (¹⁰), пиримидинов (¹¹). Линия э.п.р. анион-радикала накладывается на дублетную линию радикала $\dot{C}_1$. О возможности образования анион-радикалов в углеводах и их превращении по схеме (3) могли бы свидетельствовать следующие факты. Аналогия в спектрах э.п.р. анион-радикалов с указанными выше характеристиками. Весьма малая величина выхода радикала $R-\dot{C} = O$ в замороженных растворах и сухих препаратах углеводов (⁸), очевидно, из-за относительно малого количества молекул углеводов, находящихся в нециклической форме. Оценка по данным измерений э.п.р. в щелочной матрице, например, показывает, что в реакции с углеводом (глюкозой) при $77^\circ K$ вовлекается $< 0,1 G(e_{cr}) = 3,4$, т. е. меньше 0,34. Эта величина согласуется, например, с данными по выходам продуктов, образующихся при разрыве связи C_2-C_1 — в глюкозе, при жидкофазном радиоллизе ($G(C_2H_2O) = 0,13$ в $0,14 M$ (¹²) растворах, $G(-ГЛ) = 3,5$ (¹³)). Радикалы $R-\dot{C} = O$ регистрируются лишь в углеводах, не обнаруживаются в многоатомных спиртах и в инозитах (⁸). Антибатность в изменении интенсивности линий дублета и линии $R-\dot{C} = O$ при разогревании образцов в начальный период, как можно заключить по изменению спектров э.п.р. растворов глюкозы ($-OD$) в D_2O . Радикалы $R-\dot{C} = O$ частично образуются непосредственно при $77^\circ K$.

Авторы благодарны И. И. Чхендзе и акад. Н. М. Эмануэлю за ценные замечания по работе.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
8 VIII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. М. Эмануэль, В. А. Шарпаты и др., ДАН, **177**, 1442 (1967). ² М. Н. Султанходжаева, В. А. Шарпаты, Изв. АН СССР, сер. хим., **1969**, 1183.
- ³ В. А. Шарпаты, А. И. Приступа и др., там же, **1970**, 702. ⁴ И. В. Никитин, В. А. Шарпаты и др., ДАН, **190**, 635 (1970). ⁵ В. А. Шарпаты, С. И. Гольдин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1971**, 1367. ⁶ А. Керрингтон, Э. Мак-Лечал, Магнитный резонанс и его применение в химии, М., 1970, стр. 125. ⁷ Т. Ichikawa, K. Kuwata, Bull. Chem. Soc. Japan, **42**, 2208 (1969). ⁸ С. И. Гольдин, В. А. Шарпаты, С. В. Маркевич, ДАН, **201**, 133 (1971). ⁹ В. Б. Ильясова, О. А. Азизова, Л. Л. Каюшин, Биофизика, **16**, 11 (1971). ¹⁰ J. E. Venet, L. H. Gale, Trans. Farad. Soc., **64**, 1174 (1968). ¹¹ В. А. Шарпаты, М. Н. Султанходжаева, А. С. Рахманов, ДАН, **203**, 147 (1972). ¹² М. А. Хенох, Тр. I Всесоюз. совещ. по радиационной химии, Изд. АН СССР, 1958, стр. 188. ¹³ Н. К. Кочетков, Л. И. Кудряшов и др., ЖОХ, **35**, 268 (1965).