

УДК 541.15

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. В. НИКИТИН, И. В. МИРОШНИЧЕНКО, Л. И. НЕДОБОРОВА,
Л. И. КУДРЯШОВ, член-корреспондент АН СССР Н. К. КОЧЕТКОВ

О МЕХАНИЗМЕ РАДИОЛИЗА БЕНЗИЛ- β -D-ГЛЮКОЗИДА

С целью изучения механизма превращения под действием радиации соединений, включающих в состав молекулы углеводные и ароматические фрагменты, методом э.п.р. исследовалось поведение различных образцов β -бензилглюкозида при действии γ -излучения.

Ранее было показано, что при облучении поликристаллического β -фенилглюкозида и ряда других гликозидов с фенильным агликоном образуются в основном ароматические радикалы — продукты присоединения атома водорода к ароматическому ядру⁽¹⁾. Это позволило авторам сделать вывод, что наличие фенильного агликона в значительной степени защищает сахар от лучевого поражения. Механизм защиты, в данном случае, связывается с возможностью миграции энергии возбуждения с углеводной половиной молекулы на ароматическую. В связи с изложенным было целесооб-

Таблица 1

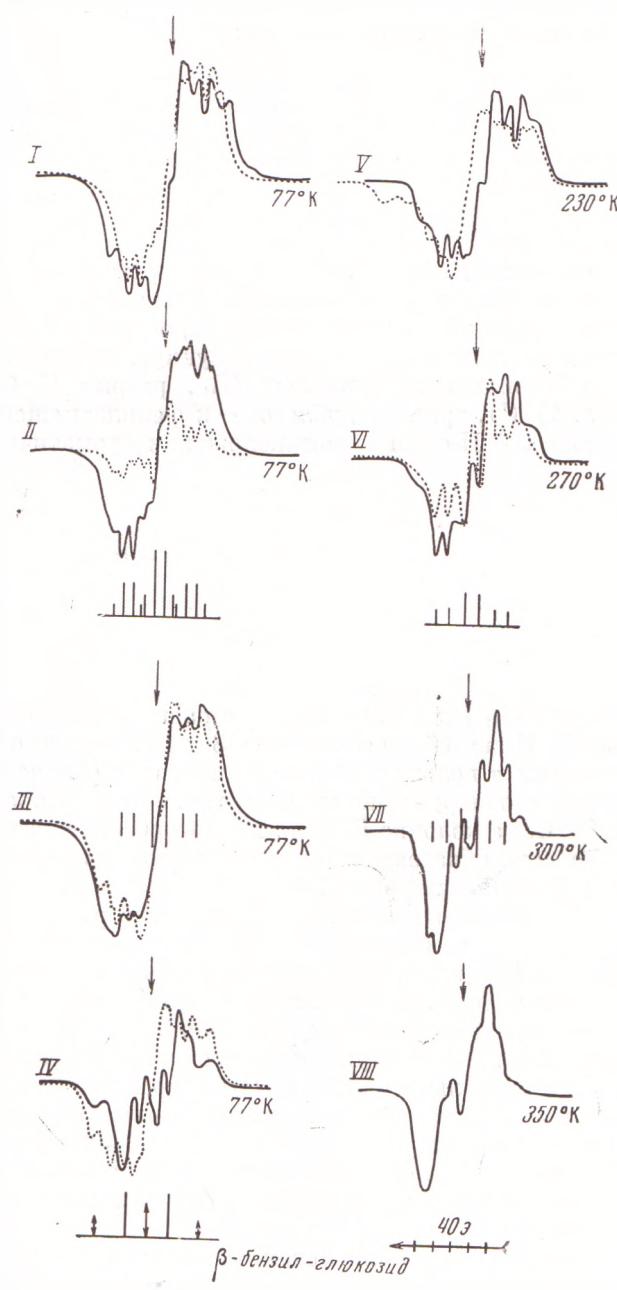
Радикальные продукты	Спектр э.п.р.	Матрица	Область существования, T °К
R_1	Триплет квадруплетов, соотношение интенсивностей компонент $1 : 3 : 3 : 1 : 2 : 6 : 6 : 2 : 1 : 3 : 3 : 1$, константы расщепления $\Delta H_1 = 17$ и $\Delta H_2 = 5$ э, g -фактор 2,0036	Поликристалл, образцы №№ 1 и 2	77—300, под действием света исчезает при 77
R_2	Триплет дублетов, $1 : 1 : 2 : 2 : 1 : 1$, $\Delta H_1 = 17$ и $\Delta H_2 = 7$ э, $g = 2,0036$	Поликристалл, образцы №№ 1 и 2	77—350
R_2'	Дублет дублетов, $1 : 1 : 1 : 1$, $\Delta H_1 = 34$ и $\Delta H_2 = 8$ э, $g = 2,0036$	Замороженный водный раствор	77—190
R_3	Триплет, $1 : 2 : 1$, $\Delta H = 30$ э, $g = 2,0036$	Поликристалл, №№ 1 и 2	77—230
R_4	Дублет, $\Delta H = 25$ э, $g = 2,0036$		
R_0	Синглет, $g = 2,002$	Поликристалл, № 2 Раствор	200—300 190—230
R_5	Дублет, $\Delta H = 22$ э, $g = 2,0036$	Поликристалл, №№ 1 и 2	300—350

разно проверить, будет ли иметь место предложенный механизм для арилгликозидов, содержащих между гликозидным кислородом и ароматическим ядром метиленовое звено.

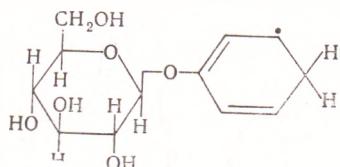
С этой целью методом спектроскопии э.п.р. нами в идентичных условиях было проведено исследование γ -облученных поликристаллических образцов β -фенил и β -бензилглюкозидов. Отсутствие каких-либо изменений под действием света*, температуры (77—300° К) и при варировании

* Образцы облучались нефильтрованным светом ртутной лампы ДРШ-1000 при 77° К.

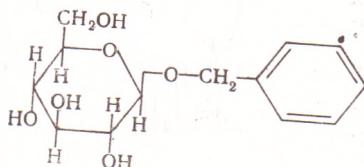
Рис. 1. Спектры э.п.р. γ -облученных при 77°K поликристаллических образцов бензил- β -D-клюкозида. I — сплошная линия — безводный образец (№ 1). Суперпозиция сигналов R_1^{\cdot} , R_2^{\cdot} , R_3^{\cdot} и R_4^{\cdot} ; пунктирная — влажный образец № 2 (см. II — сплошная линия). II — сплошная линия — № 2, уменьшился вклад сигналов R_2^{\cdot} , R_3^{\cdot} и R_4^{\cdot} по сравнению с R_1^{\cdot} ; пунктирная — спектр бензильного радикала (²) (вертикальные линии — теоретический спектр). III — сплошная линия — № 1, на спектре преобладает ненасыщающийся сигнал R_2^{\cdot} (его компоненты отмечены вертикальными линиями); пунктирная — спектр I (сплошная линия). IV — сплошная линия — №№ 1 и 2, спектр записан после фотоотжига, исчез сигнал R_1^{\cdot} (вертикальные двойные стрелки — компоненты R_3^{\cdot} , вертикальные линии — компоненты R_4^{\cdot}); пунктирная — спектр № 1 до фотоотжига (см. I — сплошная линия). V — сплошная линия — № 1, исчезли сигналы R_3^{\cdot} и R_4^{\cdot} ; остались сигналы R_1^{\cdot} и R_2^{\cdot} , появился сигнал R_5^{\cdot} (продукт дегидратации R_3^{\cdot} и R_4^{\cdot}) (⁵); пунктирная — № 2, в центре спектра сигнал $\text{R}O$. VI — сплошная линия — №№ 1 и 2, на спектре преобладает сигнал R_2^{\cdot} ; пунктирная — спектр фенилзамещенного радикала (³) (вертикальные линии — теоретический спектр). VII — №№ 1 и 2, суперпозиция сигналов R_2^{\cdot} и R_5^{\cdot} (положение компонент R_2^{\cdot} отмечено вертикальными линиями). VIII — №№ 1 и 2, на спектре преобладает сигнал R_5^{\cdot} . Все спектры, кроме III (сплошная линия $P_{\text{max}} = 2 \cdot 10^{-2}$ вт) и V (пунктирная P_{max}) записаны при минимальной мощности с.в.ч. ($P_{\text{min}} = 4 \cdot 10^{-4}$ вт). Вертикальные стрелки над спектрами указывают положение ДФПГ



мощности с.в.ч. ($4 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-2}$ вт) в спектрах первого соединения и наличие таковых в случае второго, позволило заключить, что в фенилглюкозиде при 77° К содержится только один тип радикалов (триплет триплетов $\Delta H_1=48$ Гц, $\Delta H_2=11$ Гц), тогда как в бензилглюкозиде их несколько (триплет квадруплетов, триплет дублетов, триплет и дублет, см. рис. 1 и табл. 1). Результаты, полученные для фенилглюкозида, полностью совпадают с данными ⁽¹⁾, согласно которым триплет триплетов приписывается ароматическому радикалу типа:



Что касается бензилглюкозида, то четыре типа сигналов, обнаруженные в этом соединении, никак нельзя объяснить присутствием только ароматических радикалов. Детальное исследование показало (подробная интерпретация приведена в подписи к рисунку), что триплет квадруплетов относится к бензильным радикалам (R_1^{\cdot} , разрыв C—O-гликозидной связи, см. табл. 1) ⁽²⁾, триплет дублетов — к фенилзамещенным радикалам ⁽³⁾ (R_2^{\cdot} , разрыв C—H-связи в метаположении ароматического кольца):



триплет (R_3^{\cdot}) и дублет (R_4^{\cdot}) — к радикалам из остатка глюкозы ^(4, 5) (разрыв C—H-связей в положениях 3 и 1 глюкозного фрагмента). Важным аргументом в пользу наличия в продуктах облучения бензильного радикала является обнаружение методом г.ж.х. на приборе «Varian» при температуре 80° С, на колонке E-30 на хромосорбе W в качестве продукта радиолиза дibenзила, образование которого возможно только в случае рекомбинации двух бензильных радикалов.

Интересно отметить, что бензильные радикалы R_1^{\cdot} весьма устойчивы в диапазоне температур 77 — 300° К и нестабильны при действии света (77° К). Напротив, радикалы из углеводной части R_3^{\cdot} и R_4^{\cdot} , обладающие несколько меньшей термостойкостью (77 — 230° К), в процессе фотоотжига не претерпевают никаких изменений. На основании этих различий в свойствах бензильных и углеводных радикалов удалось строго дифференцировать их сигналы (см. рис. 1, IV). Что касается фенилзамещенных радикалов типа R_2^{\cdot} , то их сигнал удается выделить при максимальной мощности с.в.ч. в условиях, когда сигналы от остальных радикалов сильно насыщены (см. рис. 1, III). Следовательно, в случае прямого действия γ -радиации на бензил- β -D-глюкозид образуются как углеводные, так и ароматические радикалы.

С целью выяснения механизма радиолиза при косвенном действии γ -радиации на бензилглюкозид, нами были исследованы влажные образцы и замороженные водные растворы. При этом обнаружено, что по мере добавления воды к сухому образцу спектр э.п.р., записанный при 77° К, существенно менялся. Исчезали основные радикалы, зафиксированные в сухом препарате (кроме бензильного) и возникали радикалы — продукты присоединения OH к ароматическому ядру ⁽⁶⁾ ($\cdot R_2^{\cdot}$, дублет дублетов, см. табл. 1). При разогревании водных образцов (77 — 190° К) эти радикалы

превращались в радикалы типа $\text{R}\dot{\text{O}}$ (⁷), на что указывал постепенный переход дублета дублетов в синглет. Такой процесс можно объяснить миграцией свободной валентности с ароматического ядра на остаток сахара. Этот факт подтверждается также тем, что в растворе бензилглюкозида среди продуктов радиолиза была обнаружена глюкоза ($G=1,5$ молекул на 100 эв) и другие восстановливающие соединения, определяемые по методу Парка — Джонсона (⁸) ($G=2,8$).

Таким образом, при облучении поликристаллического бензил- β -D-глюкозида наличие метиленового звена препятствует переносу энергии с углеводной половины молекулы на ароматическую, в результате чего образуются как углеводные, так и ароматические радикалы, т. е. в данном случае ароматический агликон не защищает сахар от γ -радиации. В замороженных водных растворах (при 77° К), напротив, преобладают первичные радикалы, являющиеся продуктами присоединения OH к ароматическому ядру. Поражения углеводного фрагмента практически не наблюдается. Последующие превращения образовавшихся радикалов (в интервале температур 77—190° К) в результате миграции свободной валентности или других процессов деструкции могут привести к значительным изменениям в углеводном фрагменте молекулы.

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

Поступило
27 IX 1973

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

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ J. S. Moore, G. O. Phillips, *Carbo. Res.*, v. 16, 79 (1971). ² B. A. Толкачев, И. И. Чхеидзе, Н. Я. Бубен, ДАН, т. 147, 643 (1962). ³ S. Nagai, S. Onishi, J. Nitta, *J. Phys. Chem.*, v. 73, 2438 (1969). ⁴ И. В. Никитин, И. В. Мирошниченко и др., ДАН, т. 204, 387 (1972). ⁵ И. В. Никитин, И. В. Мирошниченко и др., ДАН, т. 206, 880 (1972). ⁶ W. T. Dixon, R. O. C. Norman, *J. Chem. Soc.*, 1964, 4857. ⁷ И. В. Никитин, В. А. Парпатьев и др., ДАН, т. 190, 635 (1970). ⁸ J. T. Park, M. J. Johnson, *J. Biol. Chem.*, v. 181, 149 (1949).