

УДК 541.15

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. В. НИКИТИН, И. В. МИРОШНИЧЕНКО, Л. И. НЕДОВОРОВА,
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 половины молекулы на ароматическую. В связи с изложенным было целесооб-

Т а б л и ц а 1

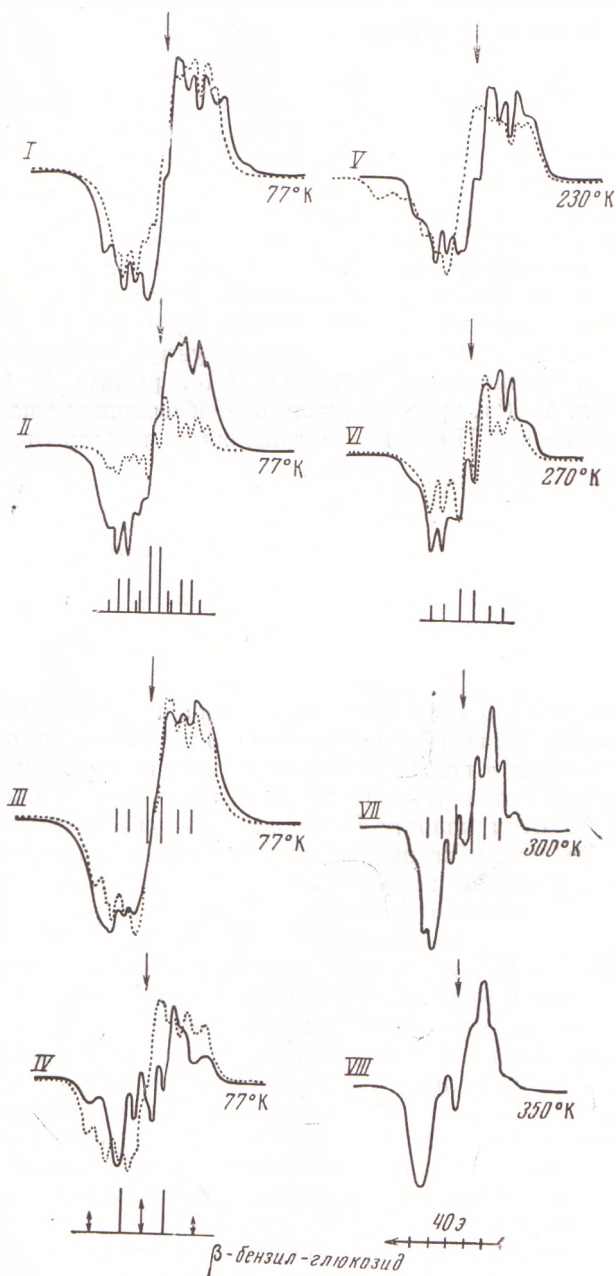
Радикаль- ные продукты	Спектр э.п.р.	Матрица	Область существо- вания, T °К
R ₁	Триплет квадруплетов, соотношение интенсивностей компонент 1 : 3 : 3 : 1 : 2 : 6 : 6 : 2 : 1 : 3 : 3 : 1, константы расщепления $\Delta H_1 = 17$ и $\Delta H_2 = 5$ э, g-фактор 2,0036	Поликристалл, образцы №№ 1 и 2	77—300, 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	Поликристалл, № 2 Раствор	200—300
RO	Синглет, g=2,002		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.

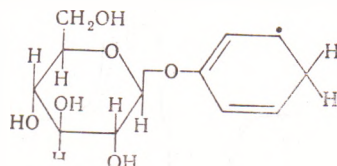
С этой целью методом спектроскопии э.п.р. нами в идентичных условиях было проведено исследование γ -облученных поликристаллических образцов β -фенил и β -бензилглюкозидов. Отсутствие каких-либо изменений под действием света *, температуры (77—300° К) и при варьировании

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

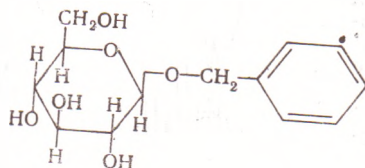
Рис. 1. Спектры э.п.р. γ -облученных при 77° К поликристаллических образцов бензил- β -D-глюкозида. I — сплошная линия — безводный образец (№ 1). Суперпозиция сигналов R_1^* , R_2^* , R_3^* и R_4^* ; пунктирная — влажный образец № 2 (см. II — сплошная линия). II — сплошная линия — № 2, уменьшился вклад сигналов R_2^* , R_3^* и R_4^* по сравнению с R_1^* ; пунктирная — спектр бензильного радикала (²) (вертикальные линии — теоретический спектр). III — сплошная линия — № 1, на спектре преобладает ненаблюдающийся сигнал R_2^* (его компоненты отмечены вертикальными линиями); пунктирная — спектр I (сплошная линия). IV — сплошная линия — №№ 1 и 2, спектр записан после фотоотжига, исчез сигнал R_1^* (вертикальные двойные стрелки — компоненты R_3^* , вертикальные линии — компоненты R_4^*); пунктирная — спектр № 1 до фотоотжига (см. I — сплошная линия). V — сплошная линия — № 1, исчезли сигналы R_3^* и R_4^* ; остались сигналы R_1^* и R_2^* , появился сигнал R_5^* (продукт дегидратации R_3^* и R_4^* (⁵); пунктирная — № 2, в центре спектра сигнал RO. VI — сплошная линия — №№ 1 и 2, на спектре преобладает сигнал R_2^* ; пунктирная — спектр фенолазамещенного радикала (³) (вертикальные линии — теоретический спектр). VII — №№ 1 и 2, суперпозиция сигналов R_2^* и R_5^* (положение компонент R_2^* отмечено вертикальными линиями). VIII — №№ 1 и 2, на спектре преобладает сигнал R_5^* . Все спектры, кроме III (сплошная линия $P_{\max} = 2 \cdot 10^{-2}$ вт) и V (пунктирная $P_{\max} = 4 \cdot 10^{-4}$ вт) записаны при минимальной мощности с.в.ч. ($P_{\min} = 4 \cdot 10^{-4}$ 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 $\Delta H_1=48$ Гс, $\Delta H_2=11$ Гс), 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 С–О-гликозидной связи, см. табл. 1) (²), триплет дублетов — к фенилзамещенным радикалам (³) (R_2^{\cdot} , разрыв С–Н-связи в метаположении ароматического кольца):



триплет (R_3^{\cdot}) и дублет (R_4^{\cdot}) — к радикалам из остатка глюкозы (⁴, ⁵) (разрыв С–Н-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 Е-30 на хромсорбе W в качестве продукта радиолитического разложения дибензила, 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 удастся 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 радиолитического разложения 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 ОН к ароматическому ядру (⁶) ($\cdot R_2'$, дублет дублетов, см. табл. 1). При разогревании водных образцов (77–190° К) эти радикалы

превращались в радикалы типа RO^\cdot (¹), 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 радиоллиза была обнаружена глюкоза ($G=1,5$ молекул на 100 эв) и другие восстанавливающие 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^\cdot 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, *Carb. Res.*, v. 16, 79 (1971). ² В. А. 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. Мирошников и др., ДАН, т. 204, 387 (1972). ⁵ И. В. Никитин, И. В. Мирошников 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. Шарпатов и др., ДАН, т. 190, 635 (1970). ⁸ J. T. Park, M. J. Johnson, *J. Biol. Chem.*, v. 181, 149 (1949).