

УДК 541.15+539.199+538.113

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. И. ГОЛЬДИН, В. А. ШАРПАТЫЙ, С. В. МАРКЕВИЧ
**ОБ ОБРАЗОВАНИИ И ПРЕВРАЩЕНИИ РАДИКАЛОВ
В ВЫСОКОПОЛИМЕРАХ ГЛЮКОЗЫ ПРИ γ -РАДИОЛИЗЕ**

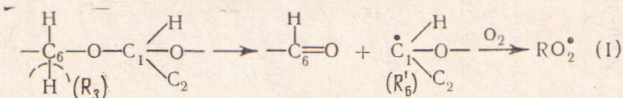
(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 22 IV 1971)

Методом э.п.р. изучалась природа радикалов, образующихся при радиолизе (77° и 300° К) сухих препаратов нативного декстрана, полиглюкина и глюкозы, обычных и дейтерированных (70—80% в полиглюкине, 80—90% в глюкозе, оценка по и.-к. спектрам (¹)) в гидроксильных группах. Перед облучением образцы вакуумировались при давлении 10^{-2} тор и температурах 300° и 333° — 343° К.

Характеристики идентифицированных по спектрам э.п.р. (рис. 1, 2) радикалов приведены в табл. 1. Данные о свойствах идентифицированных в глюкозе радикалов приведены в табл. 1 в скобках, если есть различия с полисахаридами. Предполагалось, что первичные радикалы образуются при разрыве связей С—Н и С—ОН, что в них сохраняется в основном структура исходной молекулы (²). К первичным радикалам относим R_1 — R_5 , RO . Не исключено, что RO образуется и при изомеризации первичных радикалов (²). В облученном при 77° К полиглюкине $G(\Sigma R) = 2-3$.

Большинство из образующихся при радиолизе глюкозы и ее высокополимеров радикалов имеет одинаковую природу. Основные различия связаны со структурными особенностями полимеров и глюкозы и с присутствующей в них кристаллизационной водой, как и отмечалось ранее в случае глюкозы (³). Это отражается на величине относительного выхода радикалов и на термической стабильности радикалов.

Радикалы типа RO_2 в поли- и дисахаридах образуются при разрыве гликозидных связей $1 \rightarrow 6$ (и $1 \rightarrow 4$):



R_2 и RO образуются при разрыве связей $HO-C$ и $H-O$ в соседних гидроксильных группах с выделением воды. Если эти гидроксильные группы связаны между собой двумя водородными связями (кристаллическая фаза (⁵)), то, очевидно, в случае радиолиза препаратов с преобладающей кристаллической фазой выход этого процесса — отрыва молекулы воды — должен быть больше, что и наблюдается (в глюкозе радикалы R_2 образуются с большим выходом, в полиглюкине — с малым, в декстране — с еще меньшим выходом; RO , соответственно, — с большим выходом). Различие в спектрах э.п.р. радикалов R_2 и RO (дублет в Н-образцах, узкий синглет в D-образцах у R_2 и широкий синглет у RO) обусловлено тем, что атом Н или атом D гидроксильной группы, ближайшей по отношению к образовавшемуся радикалу, может участвовать в образовании водородной связи с атомом кислорода радикала R_2 , в радикале RO такой связи нет. Изотопный эффект замещения Н на D проявляется в стабильности этих радикалов.

Радикалы	Предполагаемая реакция образования радикалов	С. г. с. $\Delta H_{\text{max}}, \Delta H^*, \text{ гс}$	g-фактор	Время отжига при $T \cong 300^\circ \text{ К}$	Примечания
$e_{\text{ст}}^-$	Стабилизированная выбитый из молекулы электрон на молекуле полимера	синглет 8—10 (10)	2,002	~15 сек.	Глубокая темно-синяя окраска, исчезает под действием света вместе с линией э.п.р. В облученной глюкозе оч. слабая окраска
R_1	Разрыв C_1-H связи; тогда $\Delta H_{\text{H}(O_2)} \cong 0$ гс, или отрыв одного из электронов неподеленной пары атома О кольца	синглет ~5	2,002	часы (>1 часа)	При исчезновении линии R_1 растет интенсивность линии $RC' = 0$
R_2 H—	Разрыв $C-OH$ и $O-H$ в соседней гидроксильной группе с выделением H_2O	дублет, ~26 48* (22—23) синглет 5,5—6	2,005 2,002	1—3 мин. (месяцы) ~15 сек. (3—5 мин.)	При нагревании до $\sim 300^\circ \text{ К}$ R_2 в полигликозе исчезает медленнее, чем в нативном декстране; в глюкозе — H R_2 исчезают одновременно с остальными радикалами при 358° К , в глюкозе D с исчезновением R_2 растет $[R_3], [R_4]$
R_3 R_4	Разрыв связей $C-H$ у C_4, C_5, C_6 , или по реакциям образования $R_5; R_2 \rightarrow R_4$	триплет 1:2:4, ~67 28* триплет 1:2:4, ~57 24*, (52), (22)	2,006 (~2,00) 2,004 (2,003)	3—5 мин. >2 час. (часы)	Центральные компоненты э.п.р. линий $R_3 - R_5$ плохо различимы из-за наложения других линий; $[R_4]$ и $[R_2]$ при термоотжиге первоначально изменяются антибатоно, $[R_4]$ проходит через максимум (15 сек.)
R_5	Разрыв связей $C-OH$ у C_3 или по реакции образования R_4, R_3	триплет 1:2:4, 36 17*, (~39)	~2,00 (2,004)	2—3 мин. (>10 мин.)	В глюкозе R_3 при $T = 300^\circ$ исчезает в течение 1 часа, если обезвожен при $300^\circ, \sim 1$ минуты, если обезвожен при 333° К , $[R_4]$ проходит через максимум при 1 мин. при 300° К . В глюкозе D линии R_4 узкие. В глюкозе R_5 , возможно, переходит в R_6
R_6 R_6'	$R_3, R_4 \rightarrow R_6 + H_2O$; R_6 — радикал «аллильного» типа. Образуется из R_3 по схеме 1	дублет, $15 \pm 1^*$ 18* дублет ~20,5*	2,006 —	10 сут. и более <1 мин.	При длительном облучении ($T \cong 300^\circ \text{ К}$) образец становится вязким. В отсутствие O_2 R_6, R_6' трансформируются в R_6 (в глюкозе R_6' не регистрируется) в глюкозе R_6 образуется при 77° К
$RC' = 0$	Изомеризация R_1 с разрывом связи C_2-C_3	Симметрич. синглет 4—5	2,0009	мес. и более	Исчезает при облучении нефитрированным светом ртут.-кварц. лампы, сильно насыщ. мощностью с.в.ч., этот радикал отсутствует в облученном миоинозите
RO'	Разрыв связей $RO-H$ $E \cong 5,16$ эв	симм. сингл. 19 ± 2 (~20)	2,0054	Месяцы	Образуется с большим выходом в аморфных участках по сравнению с кристаллич. участками полимера, в глюкозе, возможно, образуется при 77° К
RO_2'	Разрыв $\text{>}C_1-O$ ($E = 3,71$ эв)	асимм. сингл. 8 ± 1	$g_1 = 2,0074$ $g_2 = 2,0043$	Год и более	Образуется даже при следах кислорода в образце. В глюкозе не образуется ⁽⁴⁾

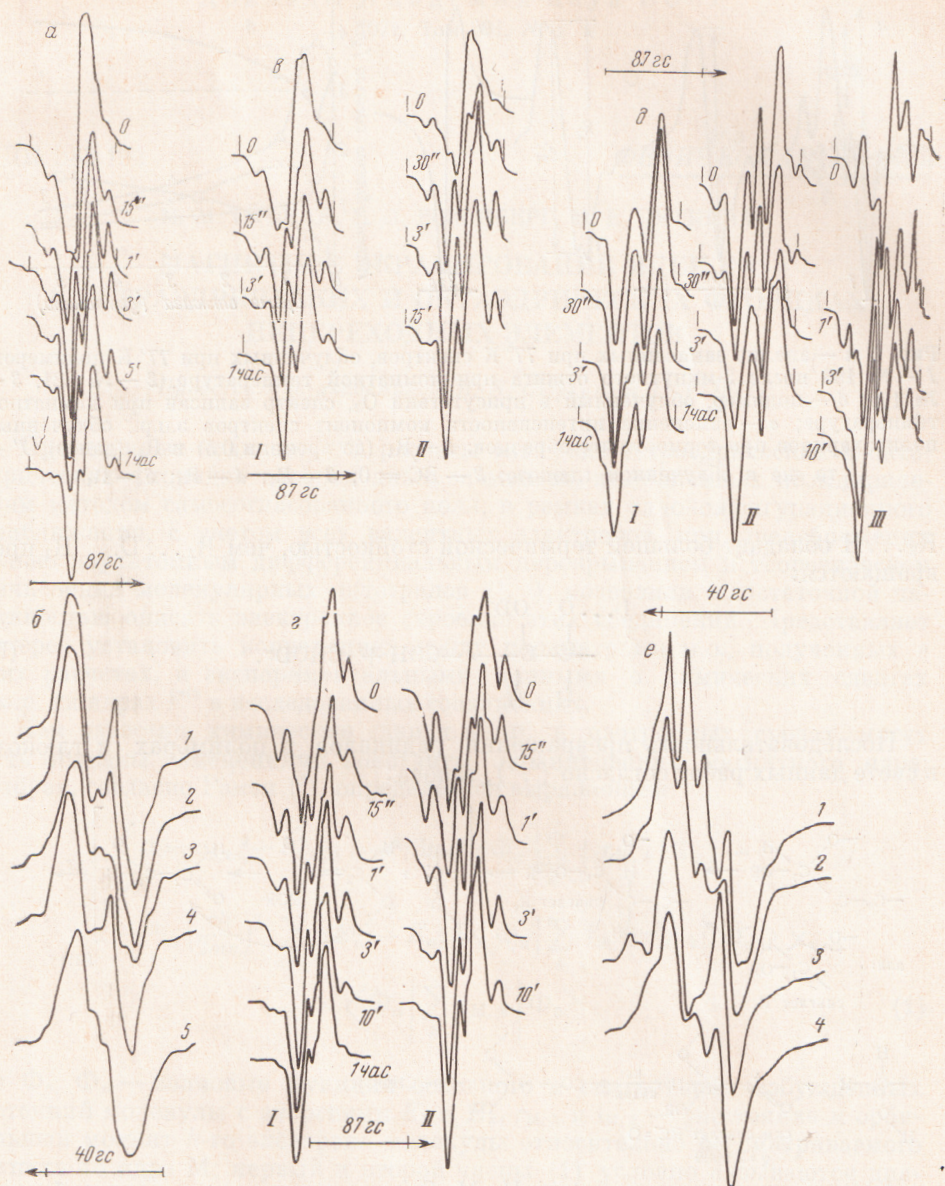


Рис. 1. Спектры э.п.р. облученных (доза 3 Мрад) при 77° сухих препаратов декстрана, полиглюкина и глюкозы, записанные при 77° (а, в, г, д) и при комнатной (б, е) температуре непосредственно после облучения или после отжига образцов при комнатной температуре в течение времени, указанного сбоку спектра. Вертикальные штрихи справа и слева от спектра — положение 3 и 4 линий Mn^{2+}/MgO ; а — нативный декстран (№ 198); б — полиглюкин (1 — № 196, 2 — № 139, 3 — № 221, 4 — № 194) и 5 — № 198 после 10-дневного отжига при комнатной температуре; в: 1 — № 196, II — № 194; г: 1 — № 139, II — № 143; д: 1 — № 191, II — № 189, III — № 174; е — глюкоза после 25-дневного (1 — № 191, 2 — № 140) и 10-дневного (3 — № 141, 4 — № 189) отжига. Условия приготовления образцов: №№ 139, 196 — полиглюкин обычный, №№ 194 и 221 — полиглюкин дейтерированный; № 198 — нативный препарат декстрана; № 140 (доза 17,5 Мрад) и № 191 — глюкоза, № 141 (доза 17,5 Мрад), №№ 174, 189 — дейтерированная глюкоза; №№ 139–141, 174, 221 — образцы вакуумированы при комнатной температуре, №№ 189, 191, 198 — вакуумированы 30–40 мин. при 333° К, № 196 — при 343° К и 194 — при 353° К

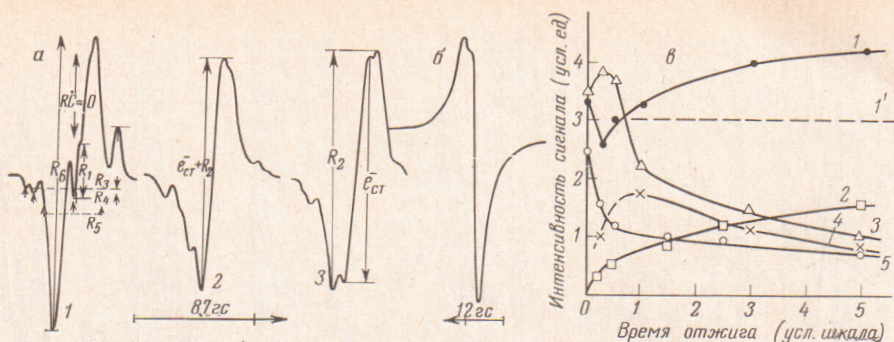
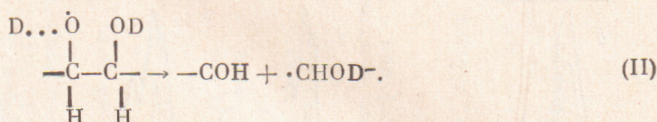
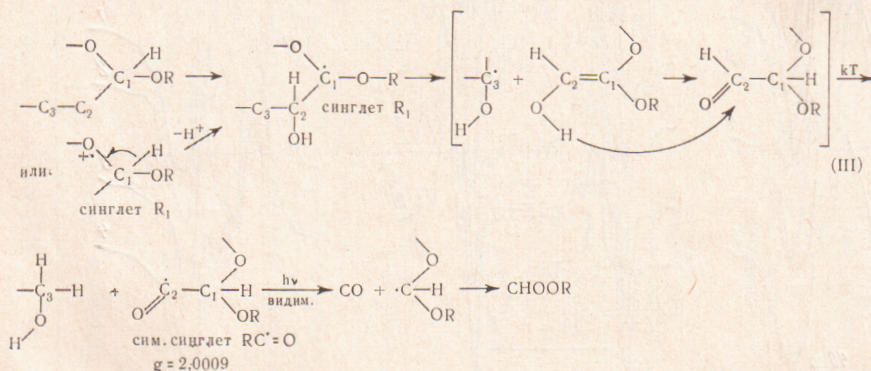


Рис. 2. а — анализ записанных при 77° К спектров, облученных при 77° К полимеров: 1 — № 198 после 5-минутного отжига при комнатной температуре, 2 — № 221, 3 — № 196; б — полимер, облученный в присутствии O_2 , спектр записан при комнатной температуре; в — изменение интенсивности компонент спектров э.п.р., облученных полисахаридов при термоотжиге образцов: 1 — R_2 (до времени 0,5) и R_6 (далее), 1' — то же в облученной глюкозе; 2 — $RC = 0$; 3 — R_4 ; 4 — R_3 ; 5 — R_1

$R_2 \dots H$ обладает большей термической стойкостью, чем $R_2 \dots D$. R_2 превращаются:



Последовательность превращения радикалов в полимерах и глюкозе в свете данных работ согласно (6, 7), такова:



Авторы признательны акад. Н. М. Эмануэлю за внимание к работе и обсуждение результатов.

Институт физико-органической химии
Академии наук БССР
Минск

Поступило
23 III 1971

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Khairy, S. Morsi, C. Sterling, Carbohydrate Res., 3, № 1, 97 (1966).
- ² И. В. Никитин, В. А. Шарпаты и др., ДАН, 190, № 3, 635 (1970).
- ³ A. Ehrenberg, L. Ehrenberg, G. Löfroth, Risö Report, № 16, 25 (1960).
- ⁴ С. И. Гольдин, С. В. Маркевич, Весті АН БССР, сер. хим. н., № 6, 47 (1970).
- ⁵ Дж. Пиментел, О. Мак-Клеллан, Водородная связь, М., 1964, стр. 281.
- ⁶ V. A. Sharpaty, A. N. Pravodnikov, J. Polymer Sci., Part C, N 16, 1599 (1967).
- ⁷ В. С. Червоненко, В. А. Рогинский, С. Я. Пшежецкий, Хим. высоких энергий, 4, № 5, 450 (1970).