

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

ИЗУЧЕНИЕ γ -ОБЛУЧЕННЫХ ПРИ 77° К
ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МОНОСАХАРИДОВ В ДИАПАЗОНЕ
ТЕМПЕРАТУР 77—350° К МЕТОДОМ Э.П.Р.

В настоящей работе изучены радикальные продукты, образующиеся в γ -облученных при 77° К поликристаллических моносахаридах в диапазоне температур 77—350°. В качестве объектов исследования выбраны поликристаллические пентозы (β -*L*-арабиноза, α -*D*-ксилоза, β -*D*-рибоза) и гексозы (α -*D*-галактоза, α -*D*-глюкоза, β -*D*-манноза). Исследуемые γ -облученные образцы (доза 5 Мрад) разогревались непосредственно в резонаторе спектрометра. Наиболее характерные спектры э.п.р. (арабиноза и глюкоза), записанные в условиях отсутствия насыщения, представлены на рис. 1.

При 77° К зарегистрированы сигналы с дублетной (во всех моносахаридах), триплетной (α -*D*-ксилоза, β -*D*-рибоза, α -*D*-глюкоза, β -*D*-манноза) и квартетной (β -*L*-арабиноза) сверхтонкой структурой (с.т.с.). Во всех случаях (за исключением сигнала с квартетной с.т.с., см. ниже в тексте) не обнаружены расщепления $\Delta H = 16 \div 18$ эрст., характерные для углеводных радикалов с α -протонами (¹, ²) (разрыв С—О и С—С-связей, а также связей С—Н у атомов С6 в гексозах и С5 в пентозах). Это дает основание отнести указанные выше сигналы к первичным радикалам, возникшим вследствие разрыва С—Н-связей у атомов углерода С1, С2, С3 и С4 в пентозах и С1, С2, С3, С4 и С5 в гексозах.

Как видно из рис. 1 (см. VIII), в глюкозе при 140° наблюдается подрасщепление ($\Delta H = 5 \div 7$ э) дублетных и триплетных компонент, обусловленное возникновением слабого взаимодействия неспаренного электрона с протоном α -гидроксильной группы (³). Аналогичное подрасщепление зафиксировано также при 77° в спектрах ксилозы и маннозы. Этот факт позволяет исключить в гексозах образование первичных радикалов за счет разрыва С—Н-связи в положении 5, так как у С5 нет α -гидроксильной группы. Следовательно, первичные радикалы в пентозах и гексозах образуются в результате разрыва С—Н-связей в положениях 1, 2, 3 и 4.

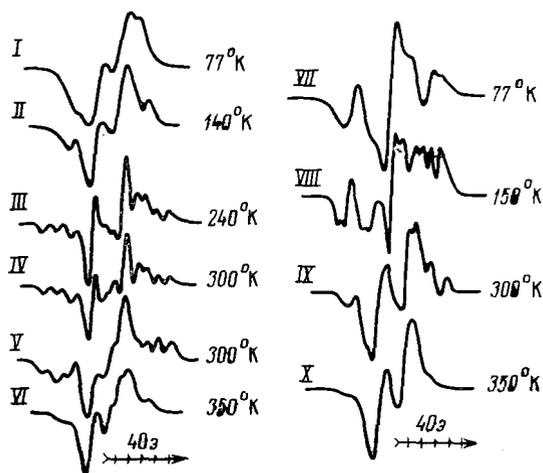
Из сопоставления спектров э.п.р. при 77° К установлено, что триплетная с.т.с. ($\Delta H = 32 \div 35$ э) наблюдается только в том случае, когда в исходном моносахариде имеет место пространственное взаимодействие гидроксильных групп у альтернантных асимметрических атомов углерода с одинаковой конфигурацией (⁴, ⁵). По-видимому, такое взаимодействие приводит к ослаблению С—Н-связей у атомов углерода, расположенных между альтернантными асимметрическими атомами углерода с одинаковой конфигурацией, вследствие чего разрыв С—Н-связей в этих положениях облегчен. Поэтому при наличии в исходном моносахариде альтернантного «2—4» взаимодействия гидроксильных групп (α -*D*-ксилоза, β -*D*-рибоза, α -*D*-глюкоза) наиболее вероятным будет разрыв С—Н-связи в положении 3, а в случае «1—3» взаимодействия (β -*D*-манноза) — в положении 2.

Присутствие во всех облученных моносахаридах радикалов с дублетной с.т.с. (в арабинозе $\Delta H = 38$ э, в остальных соединениях $\Delta H = 25 \div 28$ э), согласно литературным данным (¹), обусловлено предпочтитель-

ным разрывом С—Н-связи у атома С1, где эта связь ослаблена за счет оттягивания электронов на циклический и гидроксильный атомы кислорода.

В радикалах с квартетной с.т.с. ($\Delta H = 18$ э), наблюдавшихся только в γ -облученной арабинозе, неспаренный электрон, как показано в работе (6), локализован на атоме С4. Расщепление $\Delta H = 18$ э в данном случае характеризует взаимодействие неспаренного электрона не с α -протонами,

Рис. 1. I—VI. β -L-арабиноза (неискаженный пиранозный цикл). I — суперпозиция дублета (1:1) и квартета (1:3:3:1); II — квартет (1:3:3:1), III, IV — суперпозиция триплет-квартетов (1:1:1:1) и дублета (1:1); V — суперпозиция триплет-квартета (1:2:4) триплетов (1:2:4) и дублета (1:1) (отжиг при 300°, запись при 77°); VI — дублет (1:1). VII—X. α -D-глюкоза·Н₂O (пиранозный цикл искажен за счет «2—4» альтернативного взаимодействия гидроксильных групп). VII — суперпозиция дублета (1:1) и триплет-квартета (1:2:4); VIII — подрасщепление дублетных и триплетных компонент на протоне гидроксильной группы; IX и X — дублет (1:1). Все сигналы имеют $g = g_{\text{дфпг}}$

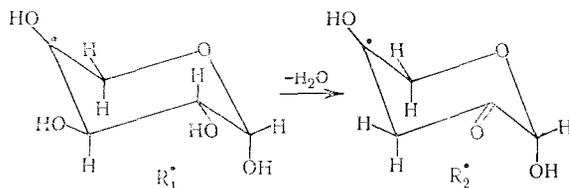


а с тремя эквивалентными β -протонами (двумя Н5 и одним Н3), что обусловлено некоторым искажением пиранозного цикла. Образование таких радикалов объясняется более предпочтительным разрывом С—Н-связей у атомов углерода, связанных с аксиальной гидроксильной группой (4).

Во всех γ -облученных поликристаллических моносахаридах при 77° наблюдается розовая окраска, исчезновение которой после фотоотжига (77°) образцов нефилтрованным светом ртутной лампы ДРШ-1000 не приводит к изменению сигналов э.п.р. Это указывает на то, что окраска в данном случае не связана с наличием в образцах стабилизированного электрона ($e_{\text{ст}}^-$) или катион(анион)-радикалов. Исчезновение окраски зафиксировано также в процессе разогревания образцов от 77 до 150°.

В диапазоне температур 77—300° одновременно с гибелью первичных радикалов регистрируется появление новых стабильных при комнатной температуре радикалов с синглетной (ксилоза, $\Delta H = 6$ э), дублетной (ксилоза, $\Delta H = 25$ э; остальные моносахариды, $\Delta H = 18$ э), триплетной (манноза, $\Delta H = 23$ э) и триплет-квартетной с.т.с. (арабиноза, $\Delta H_1 = 32$ э, $\Delta H_2 = 16$ э, $\Delta H_3 = 10$ э). Такая термостойкость свойственна радикалам с сопряженными связями, образование которых связано с процессами дегидратации первичных полигидроксильных радикалов (1, 2). Так, например, в арабинозе в интервале температур 150—300° происходит исчезновение первичных радикалов R_1 с квартетной с.т.с. и одновременное возникновение радикалов R_2 и R_3 с триплет-квартетной и дублетной с.т.с. (см. рис. 1, II, III и IV). При 77° в поликристаллическом образце арабинозы, предварительно разогретом до 300°, регистрируются сигналы с триплет-триплетной ($\Delta H_1 = 35$ э, $\Delta H_2 = 10$ э) и дублетной с.т.с. (см. рис. 1, V); а в случае записи спектра при 300° в этом же образце наблюдается суперпозиция сигналов триплет-квартетной и дублетной с.т.с. (рис. 1, IV). Такая обратимость сигналов с триплет-квартетной (взаимодействие неспаренного электрона с двумя эквивалентными и двумя неэквивалентными протонами) и триплет-триплетной с.т.с. (взаимодействие с двумя парами эквивалентных протонов) свидетельствует о за-

вспомости конформации радикалов R_2^\cdot от температуры. Поскольку расщепление на α -протонах, равное в углеводных радикалах $16 \div 18$ э (¹, ²), от конформации радикалов не зависит, следует считать, что в радикалах R_2^\cdot неспаренный электрон взаимодействует с четырьмя β -протонами. Радикалам R_2^\cdot нужно приписать циклическую структуру, так как в ациклических радикалах такого типа должна была бы наблюдаться квинтетная с.т.с. (⁷) (взаимодействие неспаренного электрона с четырьмя эквивалентными β -протонами). Возникновение R_2^\cdot за счет дегидратации радикалов R_1^\cdot можно объяснить следующей схемой:



Радикалы R_2^\cdot живут при комнатной температуре, в отличие от остальных вторичных радикалов, только в течение нескольких часов. Поэтому разумно предположить, что долгоживущие при комнатной температуре радикалы с синглетной, дублетной (в том числе и R_2^\cdot в арабинозе) и триплетной с.т.с. возникли в результате более глубокого, чем в случае R_2^\cdot , протекания процессов дегидратации первичных радикалов.

Обращает на себя внимание тот факт, что при температуре около 300° в образцах ксилозы и маннозы вновь появляется розовая окраска. При дальнейшем повышении температуры до 350° происходит постепенное обесцвечивание порошка маннозы, сопровождающееся исчезновением радикалов с триплетной с.т.с. В ксилозе при 350° исчезает дублет и остается синглет. Окраска при этом сохраняется. На основании приведенных данных синглет в ксилозе и триплет в маннозе следует приписать, по-видимому, катион- или анион-радикалам (⁸, ⁹).

Таким образом, наличие в облученных пентозах и гексозах трех типов первичных радикалов с дублетной, триплетной и квартетной с.т.с. свидетельствует об избирательном действии γ -излучения при 77° на поликристаллические моносахариды.

Образование четырех типов стабильных при комнатной температуре вторичных радикалов с синглетной, дублетной, триплетной и триплет-квадруплетной с.т.с. указывает на стереохимическую направленность процессов дегидратации, протекающих в диапазоне температур $77 \div 350^\circ$.

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

Поступило
21 IV 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. Шарпатый и др., ДАН, 190, 635 (1970). ³ H. Ueda, J. Phys. Chem., 67, 2185 (1963). ⁴ G. A. Jeffrey, H. S. Kim, Carbohydr. Res., 44, 207 (1970). ⁵ И. В. Никитин, И. В. Миросниченко и др., ДАН, 204, № 2 (1972). ⁶ H. Ueda, J. Phys. Chem., 67, 966 (1963). ⁷ J. Hüttermann, A. Müller, Radiation Res., 38, 248 (1969). ⁸ Radical Ions, N. Y.—London—Sydney, 1968, p. 151. ⁹ G. A. Russell, G. Underwood, Angew. Chem., 78, 989 (1966). ¹⁰ E. R. Talaty, G. A. Russell, J. Org. Chem., 31, 3455 (1966).