Известия НАН Армении, Физика, т.33, №1, с.41-48 (1998)

УДК 541.515:539.8

# АНАЛИЗ КОНФОРМАЦИЙ И СПЕКТРОВ ЭПР СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В УГЛЕВОДАХ

# Г. В. АБАГЯН, А. Г. АБАГЯН, А. С. АПРЕСЯН

Институт физических исследований НАН Армении

(Поступила в редакцию 15 февраля 1996 г.)

Рассмотрены конформации свободных радикалов, образующихся при локализации неспаренного электрона на различных атомах углерода (С1-С6) пиранозного кольца молекулы углевода. На основании анализа ожидаемых конформаций радикалов предсказан возможный вклад  $\beta$ -протонов в сверхтонкую структуру спектров ЭПР. Характеристики спектров ЭПР исследуемых свободных радикалов, полученные методом анализа конформаций, удовлетворительно согласуются с соответствующими данными, зарегистрированными в жидкой фазе.

Для исследования методом ЭПР парамагнитных частиц типа свободных радикалов и установления их структуры необходимо знание пространственного строения, а также конформаций исследуемых соелинений. Имеется немало работ, посвященных исследованию конформаций углеводов, среди них особое место занимают кристаллографические исследования, выполненные методами нейтронографии и [1-4]. Основные результаты этих рентгеноструктурного анализа исследований, имеющих отношение к объектам, рассмотренным в настоящей работе, использованы нами при анализе конформаций своболных радикалов. В работе проанализированы наиболее устойчивые (согласно литературным данным [5]) конформации С1 и 1С а - и β-конформеров D-глюкозы в пиранозной форме – молекулы, которая является составной мономерной единицей большинства ди-, олиго- и полисахаридов (см. рис.1).

Анализ спектров ЭПР γ-облученных при 77 К монокристаллов моно- и дисахаридов, проведенный в [6-9], показал, что образующиеся свободные радикалы возникают в результате разрыва С – Н связей, при котором неспаренный электрон локализуется на  $2p_z$ -орбитали атома углерода. Продуктов разрыва О – Н и С – С связей не обнаружено. Это

41

подтверждается анализом угловой зависимости величины расщепления сверхтонкой структуры (стс) от направления между внешним магнитным и главными кристаллографическими осями. Поэтому, для полем структуры радикалов, соответствующих наблюдаемым установления проведено детальное рассмотрение всех ЭПР. нами спектрам возможных конформаций радикалов глюкопиранозного кольца (рис.1). возникающих в результате разрыва именно С-Н связей. Анализ заключался в сопоставлении конформационных углов, полученных из исследуемых соединений, С соответствующими стереомоделей значениями этих же углов, полученных из анализа сверхтонкой структуры спектров ЭПР.



Рис.1. Наиболее устойчивые конформации глюкопиранозного кольца. Связи, параллельные оси, называются аксиальными; связи, которые при проецировании на эту ось образуют с ней тетраэдрические углы, называются экваториальными.

Для вычисления конформационных углов  $\theta$  (см. рис.2) использовались стереомодели. При построении моделей радикалов учитывалось, что локализация неспаренного электрона на  $2p_z$ -орбитали атома углерода приводит к тому, что гибридизация поврежденного фрагмента молекулы становится ближе к  $sp^2$ , чем к  $sp^3$  [9], т.е. сам радикал становится более плоским. В связи с этим основной вклад в сверхтонкие взаимодействия (ств) вносят аксиальные  $\beta$ -протоны, т.к. для них угол  $\theta$  близок к 0, в то время как вклад экваториальных  $\beta$ -протонов пренебрежимо мал (угол  $\theta$  близок к 90°). Более наглядно это видно из рис.2, где приведена проекция связей в радикале  $R_1 C_{\alpha}(OH)_{\alpha}-C_{\beta}H_{\beta}(OH)_{\beta}R_2$  (где через  $R_1$  обозначена часть молекулы слева

42

от  $C_a$ -атома углерода, а через  $R_2$  — соответственно справа от  $C_\beta$ -атома углерода) на плоскость, перпендикулярную  $C_a - C_\beta$  связи. Значения угла  $\theta$  между осью  $2p_a$ -орбитали неспаренного электрона и проекцией  $C_\beta$ -Н связи на плоскость, перпендикулярную  $C_a - C_\beta$  связи, из стереомоделей можно определять в случае локализации неспаренного электрона последовательно у всех атомов углерода пиранозного кольца. В то же время следует учесть, что при локализации неспаренного электрона на C(6) во всех соединениях, кроме фруктозы, угол  $\theta$  может принимать всевозможные значения вследствие относительной свободы вращения вокруг C(5)-C(6) связи. По этой же причине угол  $\theta$  неопределен для протонов метиленовой группы у C(6), при локализации неспаренного электрона на C(5). Однако точность определения конформационных углов  $\theta$  из стереомоделей не выше, чем  $2-3^\circ$ .

Для более точного определения значений конформационных углов  $\theta$  нами были использованы имеющиеся в литературе экспериментальные данные, полученные методами нейтронографии и рентгеноструктурного анализа как для чистой  $\alpha$ -[1] и  $\beta$ -глюкозы [2], так и для глюкопиранозного кольца, входящего в состав трегалозы [3], сахарозы [4] и целлобиозы [2], где валентные углы между С-С и С-О связями были определены с точностью  $\pm 0.4 \pm 0.6^{\circ}$ .



Рис.2. Проекции связей в радикале  $R_1 C_{\alpha}(OH)_{\alpha} - R_2 C_{\beta}(OH)_{\beta} H_{\beta}$  на плоскость, перпендикулярную  $C_{\alpha} - C_{\beta}$  связи.

Далее была решена стереометрическая задача по определению угла в между осью 2p - орбитали неспаренного электрона и проекцией  $C_{\beta}$ -Н связи на плоскость, перпендикулярную  $C_{\alpha}-C_{\beta}$  связи. Была рассмотрена только наиболее устойчивая С1 конформация. При этом предполагали, что при образовании радикала (т.е. при разрыве С-Н связи) конфигурация глюкопиранозного кольца остается неизменной и лишь конфигурация фрагмента молекулы, на котором локализована свободная валентность, может частично меняться. Поэтому вычисления углов проводили для двух случаев (см. рис.3):

а) ось 2p<sub>2</sub> -орбитали неспаренного электрона, локализованного у С(n), перпендикулярна плоскости, проходящей через С(n-1), С(n) и С(n+1). Это соответствует случаю, когда при образовании радикала конфигурация глюкопиранозного кольца сохраняется неизменной.

6) ось  $2p_{z}$ -орбитали неспаренного электрона церцендикулярна плоскости, проходящей через C(n±2) и C(n±1). В отличие от стереомоделей, где при образовании радикала постулировали переход  $sp^{3}$  гибридизации в  $sp^{2}$  и, соответственно, угол C(n-1)-C(n)-C(n+1) принимали равным 120°, в данном случае этот угол не равен 120°, а соответствует значению угла в частично деформированном фрагменте глюкопиранозного кольца, как это показано на рис.3(6).



Рис.3. Конфигурации свободного радикала у C(n). z — направление оси орбитали неспаренного электрона: а) предполагается, что при образовании радикала глюкопиранозное кольцо остается неизменным; б) предполагается, что при образовании радикала C(n) смещается в новое положение C'(n). Вычисленные значения углов  $\theta$  приведены в таблице 1. Здесь по причине, указанной выше, угол  $\theta$  при локализации свободной валентности на C(6) не указан. По той же причине не указаны углы для протонов метиленовой группы у C(6) при локализации неспаренного электрона на C(5).

Дальнейший анализ заключался в сопоставлении значений конформационных углов  $\theta$ , вычисленных из кристаллографических данных, со значениями этих углов, определенными путем полуэмпирических правил анализа спектров ЭПР для алкилзамещенных радикалов [10]. Основные положения этих правил сводятся к следующему.

 Ширина спектра ЭПР (или растояние между крайними линиями стс) равна сумме величин расщеплений на всех α - и β-протонах:

$$\sum A_H = \sum_{i=1}^3 A_H(\alpha_i) + \sum A_H(\beta_i).$$
(1)

2. Согласно [11], константа сверхтонкого расщепления для каждого α -протона равна

$$A_H(\alpha) = Q_\alpha \cdot \rho , \qquad (2)$$

где  $\rho$  — спиновая плотность неспаренного электрона у  $\alpha$ -атома углерода;  $Q_{\alpha}$  — коэффициент пропорциональности, величина которого зависит от природы связей и типа заместителей [10]. Плотность неспаренного электрона  $\rho$  определяется природой заместителей. В радикалах типа X-Ċ-Y значение  $\rho$  определяется по формуле

$$\rho = (1 - \Delta X)(1 - \Delta Y)(1 - \Delta Z), \qquad (3)$$

где ∆Х – доля спиновой плотности, оттягиваемой на заместитель Х. Предполагается, что каждый заместитель проявляет себя независимо от остальных.

 Константа стс для β-протонов зависит от конформации радикала – угла поворота по связи C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub>:

$$A_{H}(\beta) = Q_{\beta} \cdot \rho \cdot \cos^{2} \theta, \qquad (4)$$

где  $Q_{\beta}$  — постоянная, значение которой для алкилзамещенных радикалов равно 58,6 [12],  $\theta$  — конформационный угол (см. рис.2).

При известных  $A_{H}(\alpha)$  суммарная ширина спектра зависит от расщепления на  $\beta$ -протонах. Таким образом, если известна полная

ширина спектра, можно установить конформацию радикала и, наоборот, зная конформацию (угол  $\theta$ ), можно предсказать положение линий в спектре.

Константу расщепления для  $\alpha$  - и  $\beta$  -протонов мы оценивали по формулам (2) и (4), где согласно [10],  $19 < Q_{\alpha} < 26$  Гс и  $Q_{\beta} = 58, 6$ . Значения углов  $\theta$  использовали из таблицы 1, для вариантов а) и 6). Спиновую плотность на  $\alpha$  -атоме углерода определяли из формулы (3), используя  $\Delta X$  для соответствующих функциональных групп и фрагментов молекул, приведенных в сводной таблице работы [10], значения которых рассчитаны из экспериментальных данных [12]. Например, для радикала со структурой CH<sub>2</sub>OH-O-C(1)-OH плотность неспаренного электрона на C(1) атоме углерода рассчитывается следующим образом. Из таблицы работы [10] подбираются значения  $\Delta X$  для OH, OCHO и CH(OH) групп, связанных с C(1), которые соответственно равны 0,16, 0,136, 0,041, затем определяем согласно формуле (3):  $\rho = (1-0,16)(1-0,136)(1-0,041)=0,69.$ 

Таблица 1

Значения углов θ (в градусах), вычисленные из модели глюкопиранозного кольца в конформации С1, согласно кристаллографическим данным, и рассчитанные из величин констант стс для β-протонов, приведенных в работе [16].

Место локализации несп. электрона	C(1)	C(2)			C(3)		C(4)		C(5)		
Атомы С, у которых определяли угол $\theta$	C(2)	C <sub>α</sub> (1)	C <sub>β</sub> (1)	C(3)	C(2)	C(4)	C(3)	C(5)	C(4)	C(6)	C'(6)
Вариант а для конфор- мац. углов чистой α -глюкозы	24,8	25,9	87,5	17,3	17,9	20,4	14,1	17,6	19,8	-	-
Вариант а' для конфор- мац. углов α -глюкозы, входящей в состав трегалозы	33,4	34,5	96,1	22,8	23,4	17,1	10,8	8,0	10,2	-	-
Вариант б	29,2	13,3	56,3	34,0	33,3	32,9	39,1	39,8	37,6		-
Рассчитанные из констант стс [16], для для $\alpha$ -глюкозы	38,6	1	56,6	33,5	36,7	33,8	38,7	40,7	30,1	61,8	66,4
Для <i>β</i> -глюкозы из [16]	38.6	43,1	-	43,1	35,8	34,2	41,6	42,3	24,6	67,3	70,2

Таким образом, описанный метод анализа конформаций и спектров ЭПР позволил нам в ряде случаев, в частности, при взаимодействии атомов водорода и дейтерия с углеводами, провести идентификацию структур как первичных, так и вторичных свободных радикалов, соответствующих наблюдаемым спектрам ЭПР [13-15].

Однако следует отметить, что до 1981г. в литературе не было экспериментальных данных, из которых можно было бы оценить точные значения констант расщеплений для первичных свободных радикалов в углеводах, т.е. работ, выполненных с углеводами в каждой фазе температуре, сравнение с которыми позволило бы при комнатной выяснить - насколько достоверны результаты, полученные данным мстодом анализа конформаций. В 1981г. в работах [16,17] были опубликованы спектры ЭПР продуктов взаимодействия ОН радикалов, инициированных при комнатной температуре в реакции Ti<sup>3+</sup>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в проточной системе с α-, β-глюкозой и некоторыми другими углеводами. Анализ полученных спектров ЭПР позволил установить точные значения констант стс. Тем самым появилась возможность непосредственного сравнения результатов, полученных методом анализа конформаций, с этими данными.

В таблице 1, в отдельной графе приведены углы  $\theta$ , вычисленные исходя из констант расщеплений на  $\beta$ -протонах, согласно данным [16], т.е. используя рассчитанные с помощью полуэмпирических правил анализа спектров ЭПР значения  $\rho$  и принимая  $Q_{\beta} = 58,6$ , из формулы (4) определяли угол  $\theta$ . В таблице 2 значения расщеплений на  $\beta$ -протонах, вычисленные с помощью полуэмпирических правил анализа, используя конформационные углы  $\theta$  из таблицы 1, сравниваются с соответствующих величинами, полученными экспериментально [16].

Таблица 2

Место локализации	C(1)	C(2)			C(3)		C(4)		C(5)		
Атомы С, у которых определяли угол $\theta$	C(2)	C <sub>α</sub> (1)	C <sub>β</sub> (1)	C(3)	C(2)	C(4)	C(3)	C(5)	C(4)	C(6)	C'(6)
Вариант а	3,45	3,45	0,007	3,89	3,87	3,75	4,02	3,88	3,94	1,11	1,11
Вариант а'	2,9	2,9	0,042	3,63	3,59	3,9	4,12	4,19	4,31	1,11	1,11
Вариант б	4,04	4,04	1,31	2,93	2,98	2,97	2,57	2,52	2,79	1,11	1,11
α -глюкоза, жидкая фаза	-	-	1,29	2,975	2,745	2,605	2,605	2,455	3,33	0,99	0,71
eta-глюкоза, жидкая фаза	2,28	2,28	-	2,86	2,81	2,39	2,39	2,34	3,68	0,66	0,51

Величины констант СТВ для  $\beta$ -протонов (в мТ), соответствующих углам для вариантов a, a', и б, а также соответствующие константы для  $\alpha$  - и  $\beta$ -глюкозы в жидкой фазе согласно [16].

47

Как видно, хорошее совпадение с экспериментальными данными наблюдается для углов  $\theta$ , рассчитанных в случае (б), т.е. ожидаемые конформации  $\alpha$ -гидроксильных радикалов в глюкозе, в пределах точности измерений, совпали со значениями, характеризующими эти радикалы в водных растворах при комнатной температуре. А соответствующие этим углам константы стс  $\alpha$ -гидроксильных радикалов в глюкозе (табл.2) удовлетворительно согласуются с соответствующими экспериментальными значениями разных авторов (собранных и обобщенных в работе [8]), характеризующими эти радикалы в монокристаллах, поликристаллических порошках, замороженных сернокислотных растворах при 77 K, а также в водных растворах при комнатной температуре.

Принято считать, что конформация радикала определяется величиной меж- и внутримолекулярных сил взаимодействия в пределах фрагмента молекулы, где локализована свободная валентность. Так как конформации углеводных радикалов в растворах, где роль межмолекулярных сил минимальна, и в монокристаллах с развитой сеткой межмолекулярных водородных связей одинаковы, то можно полагать, что конфигурация циклических углеводных радикалов формируется, в основном, силами внутримолекулярного взаимодействия.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. G.M. Brown, H.A. Levy, Science, 147, n.3661, 1038 (1965).

2. S.C. Chu, G.A. Jeffrey, Acta Cryst., B24, 830 (1968).

3. T. Taga, M. Senma, K. Osaki., B28, 3258 (1972).

4. G.M. Brown, H.A. Levy, Science, 141, n.3584, 921 (1963).

5. R.B. Kelly, Can. J. Chem., 35, 149 (1957).

6. J. Hutterman, A. Muller, Rad. Res., 38, 248 (1969).

7. A. Graslund, G. Lofroth, Acta Chem. Scand., B29, 475 (1975).

8. Г.В. Абагян, Докторская дисс., Москва, ИХФ (1985).

9. H. Ueda, J. Phys. Chem., 67, 2185 (1963).

10. П.О. Бугягин, А.М. Дубинская, В.А. Радциг, Успехи химии, 38, 593 (1979).

11. H.M. McConnel, D.B.Chestnut, J. Chem. Phys., 28, 107 (1958).

12. R.W. Fessenden, R.H. Schuler, J. Chem. Phys., 39, 2147 (1963).

13. Г.В. Абагян, А.С. Апресян, А.М. Дубинская, Ж. физ. хим., 50, 28 (1976).

14. G.V. Abaghian, A.S. Apresian, Studia Biophys., 53, 95 (1975).

15. G.V. Abaghian, A.S. Apresian, Studia Biophys., 64, 217 (1977).

16. B.C. Gilbert, D.M. King, C.B. Thomas, J. Chem.Soc. Perkin Trans., II, №8, 1186 (1981).

17. B.C. Gilbert, D.M. King, C.B. Thomas, J. Chem.Soc. Perkin Trans., II, №2, 169 (1982).

## ԱՇԽԱՋՐԵՐՈՒՄ ԱՋԱՏ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ ԿՈՆՖՈՐՄԱՅԻԱՆԵՐԻ ԵՎ ԷՊՌ ՍՊԵԿՏՐՆԵՐԻ ՎԵՐԼՈՒԾՈՒՅՈՒՆԸ

## Հ. Վ. ԱԲԱՂՅԱՆ, Ա. Հ. ԱԲԱՂՅԱՆ, Ա. Ս. ԱՊՐԵՍՅԱՆ

Դիտարկված են ազատ ռադիկալների կոնֆորմացիաները, որոնք առաջանում են, երբ չզուգորդված էլեկտրոնը լոկալիզացված է ածխաջրի ատոմների վրա։ Ռադիկալների կոնֆորմացիաների վերլուծության հիման վրա կանխագուշակված են ԵՊՌ սպեկտրների գերնուրբ ստրուկտուրայում β-պրոտոնների հնարավոր ներդրումները։ Կոնֆորմացիաների վերլուծության մեթոդով ստացված ազատ ռադիկալների ԵՊՌ սպեկտրների բնութագրերը համընկնում են համապատասխան փորձնական տվյալների հետ, որոնք ստացված են հեղուկ ֆազայի համար։

## ANALYSIS OF COMFORMATIONS AND ESR SPECTRA OF FREE RADICALS IN CARBOHYDRATES

#### G. V. ABAGHYAN, A. G. ABAGHYAN, A. S. APRESIAN

The comformations of free radicals arising when the unpaired electron is localized on carbon atoms in pyranose ring of carbohydrate molecule are considered. On the base of the analysis of expected comformations of radicals a possible contribution of  $\beta$ -protons in hyperfine structure of ESR spectra is predicted. The results of comformational analysis for different types of free radicals are in satisfacrory agreement with the corresponding experimental data for the liquid phase.