

УДК 539.196

ЭПР γ -ОБЛУЧЕННОГО МОНОГИДРАТА β -МАЛЬТОЗЫ

Г.В. АБАГЯН

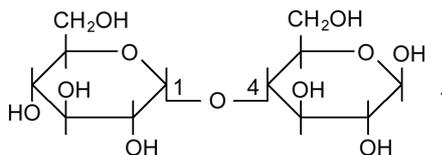
Институт физических исследований НАН Армении

(Поступила в редакцию 20 июня 2005 г.)

Методом ЭПР исследован γ -облученный моногидрат β -мальтозы в широком интервале (77–380 К) температур. Предложена возможная схема радиационной деструкции моногидрата β -мальтозы.

1. Введение

Мальтоза – одна из самых распространенных дисахаридов, она является структурным фрагментом крахмала. Моногидрат β -мальтозы, по сравнению с другими дисахаридами (сахароза, целлобиоза), характеризуется относительно мягкой кристаллической решеткой, с температурой плавления около 375 К. β -мальтоза состоит из молекул α - и β -глюкозы, соединенных $\alpha(1-4)$ гликозидной связью:



В работах [1-3], посвященных исследованию парамагнитных центров в γ -облученной кристаллической мальтозе, сколь-нибудь определенных заключений относительно природы радиационно-индуцированных свободных радикалов, не приводится. Настоящая работа предпринята для уточнения условий устойчивости радикалов и установления механизма радиационной дегградации моногидрата β -мальтозы. Предложен возможный механизм свободно-радикальных превращений как при низко-, так и при высокотемпературном режимах α -облучения мальтозы.

2. Методика эксперимента

Нами были исследованы коммерческие, поликристаллические образцы моногидрата β -мальтозы без дополнительной очистки. Перед облучением образцы обезвоживались в течение 48 ч. в вакууме при 300-370 К. Образцы облучались γ -лучами ^{60}Co дозами в интервале $5 \cdot 10^3 - 10^5$ Гр при 77 и 300 К. Мощность дозы варьировались в интервале $2 \cdot 10^{14} - 2.5 \cdot 10^{16}$ эВ/(г·с). Термообработка обезвоженных образцов проводилась с помощью

термостата, который позволял осуществлять термоотжиг образцов в интервале 90–450 К; время отжига при каждой температуре составляло 10 мин. Спектры ЭПР измерялись на стандартном радиоспектрометре РЭ-1306 (ИХФ) при 9.21 ГГц. Спектры регистрировались при СВЧ-мощности 1–2 мВт и амплитуде СВЧ-модуляции $H = 0.2$ мТ при 77 К. Для калибровки магнитного поля использовались парамагнитные ионы Mn^{2+} в кубической решетке MgO . Концентрация парамагнитных центров определялась двойным графическим интегрированием первой производной кривой ЭПР-спектра. Спектры ЭПР регистрировались только при 77 К.

3. Результаты и их обсуждение

Обезвоженные образцы поликристаллической β -мальтозы облучались интегральной дозой $3 \cdot 10^4$ Гр при 77 К в условиях вакуума. Спектры ЭПР при 77 К и после повышения температуры (в условиях вакуума) до 370 К приведены на рис.1. При 77 К спектр состоит из двух компонент сверхтонкой структуры (СТС) с $\Delta H_F = 2.3$ мТ и сигнала с общей шириной $\Delta H_{\text{общ}} = 6.2$ мТ. Анализ спектра рис.1б на ЭВМ показал, что он соответствует сумме (наложению) двух спектров – дублета с соотношением интенсивностей компонент 1:1 и $g = 2.0034$ и триплета с 1:2:1 и $g = 2.0032$. Как видно из рис.1, на начальной стадии размораживания образца, в диапазоне 160 – 220 К амплитуда крайних линий в спектре увеличивается примерно на 50%, а ширина индивидуальной компоненты уменьшается, одновременно намного улучшается разрешение в центральной части спектра. В то же время суммарная концентрация парамагнитных центров в этом интервале температур сохраняется неизменной (рис.2). Можно предположить, что уменьшение ширины линии обусловлено стабилизацией оптимальной конфигурации радикалов при повышении температуры – в момент образования для электронной структуры радикала характерна sp^3 гибридизация, а после стабилизации – sp^2 . Разброс конформаций при низкой температуре может приводить к уширению линий спектра ЭПР.

Для сигнала с расстоянием между крайними компонентами 6.2 мТ анизотропия низкополевой компоненты в спектре ЭПР не проявляется, в этом случае, согласно [4], СТС спектра не обусловлена α -протонами. Следовательно, этот сигнал соответствует первичным радикалам с локализацией свободной валентности на атомах углерода C(2), C(3) или C(4), а сверхтонкая структура обусловлена взаимодействием неспаренного электрона с двумя α -протонами. Это предположение, а также расстояние между крайними компонентами 6.2 мТ, удовлетворительно согласуются с результатами конформационного анализа углеводных радикалов [5]. Первичные радикалы устойчивы до 230 К, выше этой температуры наблюдается падение амплитуды крайних компонент спектра, а при 350 К соответствующий сигнал исчезает (рис.1е). В области 200 – 300 К, где происходит основной переход, суммарная интенсивность не изменяется (рис.2), следовательно, первичные радикалы не гибнут, а превращаются в радикалы с другой формой спектра ЭПР. Продуктам их превращения соответствует двойная линия, а наиболее вероятный процесс, приводящий к их исчезновению, – это реакция дегидратации.

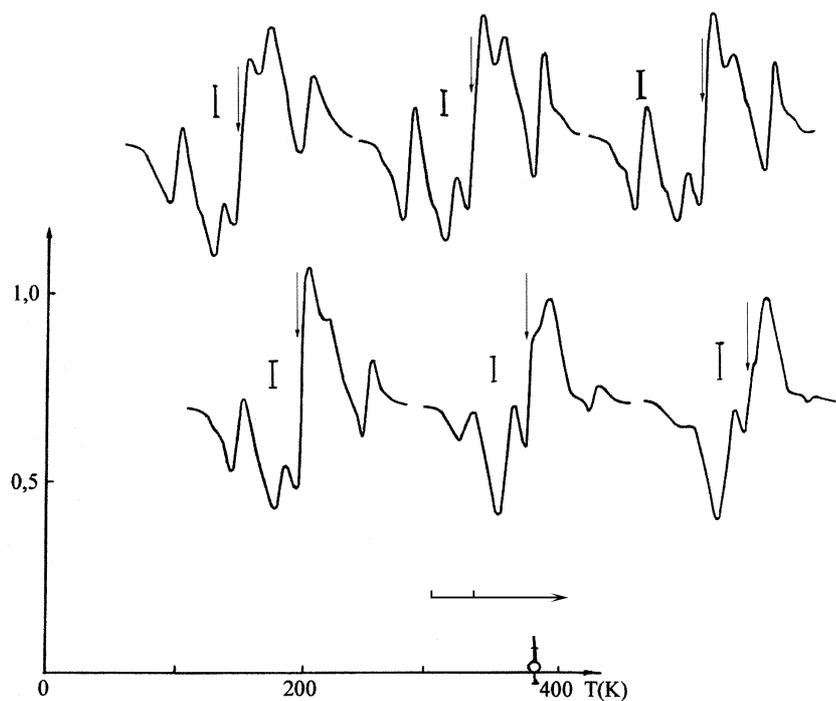


Рис.1. Спектр ЭПР β -мальтозы, γ -облученной при 77 К дозой $3 \cdot 10^4$ Гр (а), и его превращения при повышении температуры до 183 (б), 223 (в), 273 (г), 323 (д) и 373 К (е). Вертикальная линия – интенсивность эталона. Стрелками указаны значения $g = 2.003$. Все спектры записаны при 77 К.

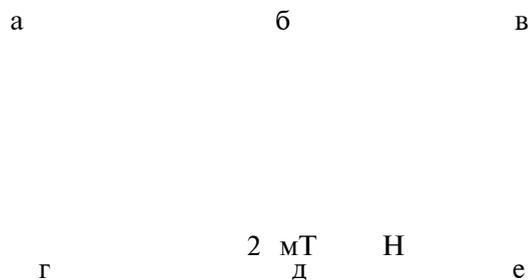


Рис.2. Изменение относительной концентрации радикалов в обезвоженной β -мальтозе, γ -облученной при 77 К дозой $3 \cdot 10^4$ Гр, при повышении температуры.

В спектре ЭПР γ -облученной при 77 К β -мальтозы можно выделить двойную линию с расстоянием между компонентами 2.3 мТ и $g = 2.0034$, которая также соответствует первичным радикалам. Согласно анализу конформаций углеводных радикалов [5], вероятнее всего она соответствует радикалу, несвязанный электрон которого взаимодействует с одним α -протоном. В структуре

β -мальтозы этот радикал может возникать лишь при разрыве С – Н связи у С(1) или С(1) атомов углерода. Эти радикалы устойчивы примерно до комнатной температуры.

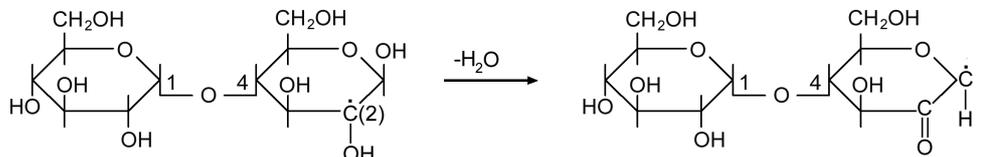
Табл.1. Характеристики спектров ЭПР радикалов, идентифицированных в γ -облученной β -мальтозе.

Радикалы	Предполагаемые химические структуры	Число и соотношение интенсивностей компонент СТС	Расщепление ΔH , мТ	g -фактор $\Delta g = \pm 0.0003$	Температурная область регистрации, К
R ₁	$\bullet C(1)$ или $\bullet C^*(1)$	2 1 : 1	2.3	2.0034	77 - 300
R ₂	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ - \text{C} - \bullet \text{C} - \text{C} - \\ \quad \quad \\ \text{OH} \text{ OH} \text{ OH} \end{array}$	3 1 : 2 : 1	3.1	2.0032	77 - 360
R ₃	$\begin{array}{c} - \text{O} - \bullet \text{C} - \text{C} - \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array}$	2 1 : 1	1.6	2.0042	300 - 375
R ₄	$\begin{array}{c} \text{C}(3)=\text{C}(2)-\text{C}^*(1)- \\ \quad \quad \\ \text{OH} \text{ H} \quad \text{OH} \\ \uparrow \downarrow \\ \text{H} \\ \\ -\text{C}(3)-\text{C}(2)-\text{C}^*(1)- \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{H} \quad \text{OH} \end{array}$	2 1 : 1	1.7	2.0043	300 - 375
R ₅	$\begin{array}{c} -\text{C}(3)=\text{C}(2)-\text{C}^*(1)- \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{HO} \quad \text{OH} \\ \uparrow \downarrow \\ \text{H} \\ \\ -\text{C}(3)-\text{C}(2)-\text{C}^*(1)- \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{O} \quad \text{OH} \end{array}$	1	0.8 - 1	2.0002	300 - 375

Самым стабильным продуктом вторичных свободно-радикальных реакций являются радикалы, которым соответствует спектр ЭПР из двух компонент, с расщеплениями около 1.6 мТ и $g = 2.0042$ (рис.1е), а также одиночная линия с $g = 2.0002$. Эти радикалы гибнут вблизи температуры плавления β -мальтозы. Образование их, наблюдаемое при температурах выше 300 К, очевидно, соответствует дегидратации исходных радикалов. В частности, при ло-

кализации свободной валентности на C(2) атоме углерода, дегидратацию можно представить следующей схемой:

Спектральные характеристики свободных радикалов, обнаруженных в γ -облученной β -мальтозе, приведены в таблице.



Таким образом, первичные радикалы, образующиеся при низкотемпературном облучении β -мальтозы, с повышением температуры каким-то путем стабилизируются (участок постоянной концентрации радикалов на кривой рис.2); одним из таких путей может быть реакция дегидратации радикалов. При этом возможно образование двух типов радикалов дегидратации R_3 и R_{45} (см. табл.), при котором циклическая структура радикала сохраняется (пиранозное кольцо). В твердой фазе они устойчивы вплоть до температур плавления образца. Подобные радикалы идентифицированы также в γ -облученной глюкозе (более подробно о путях образования этих радикалов см. в [6]).

ЛИТЕРАТУРА

1. С.И.Гольдин, С.В.Маркевич. Вестн. АН БССР, сер. хим., **6**, 47 (1970).
2. И.В.Никитин, В.А.Шарпатый, Л.И.Кудряшов, Н.К.Кочетков, Н.М.Эмануэль. ДАН СССР, **190**, 635 (1970).
3. D.Williams, B.Schmidt, M.L.Wolfrom, A.Michaelakis, L.J.McCabe. Proc. Nat. Acad. Sci., USA, **45**, 1744 (1959).
4. R.Lefebvre, J.Marvani. J. Chem. Phys., **42**, 1480 (1965).
5. Г.В.Абагян, А.Г.Абагян, А.С.Апресян. Изв. НАН Армении, Физика, **33**, 41 (1998).
- 6 Г.В.Абагян, А.С.Апресян. Химия высоких энергий, **36**, 263 (2002).

γ -ՃԱՌԱԳԱՅԹՎԱԾ β -ՄԱԼԹՈՉԻ ՄԻԱՀԻԴՐԱՏԻ
ԷԼԵԿՏՐՈՆԱՅԻՆ ՊԱՐԱՄԱԳՆԻՄԱԿԱՆ ՌԵՉՈՆԱՆՍԸ

Գ.Վ. ԱԲԱԴՅԱՆ

ԷՊՌ մեթոդով ջերմաստիճանային լայն տիրույթում (77–380 Կ) հետազոտված են γ -ճառագայթված β -մալթոզի միահիդրատները: Առաջարկված է β -մալթոզի միահիդրատի ճառագայթումային քայքայման հնարավոր սխեման:

ESR OF γ -IRRADIATED MONOHYDRATE OF β -MALTOS

G.V. ABAGHYAN

Using ESR technique, γ -irradiated monohydrate of β -maltose is investigated in a wide range of temperatures (77–380 K). A possible scheme of the radiation-induced degradation of monohydrate of β -maltose is proposed.