

## ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 539.196 : 547.458 : 53.082.7

### ПРИРОДА ПЕРВИЧНЫХ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В УГЛЕВОДАХ

Г. В. АБАГЯН

Институт физических исследований АН Армянской ССР, Аштарак

Поступило 4 III 1981

#### В в е д е н и е

Изучению химических превращений углеводов, протекающих под действием  $\gamma$ -излучения, посвящено большое число исследований. Промежуточными, активными продуктами этих превращений являются свободные радикалы. Особого внимания заслуживают радикалы, образующиеся в результате первичного акта воздействия, т. е. одним из основных путей изучения механизма превращений углеводов является исследование начальных стадий воздействий. Этим и диктуется повышенный интерес к исследованию структуры и свойств первичных свободных радикалов в углеводах. Имеющийся экспериментальный материал по исследованию природы первичных свободных радикалов в углеводах, возникающих при  $\gamma$ -облучении, методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) до настоящего времени не обобщен. Частично это сделано в книге Кочеткова и др. [1], в которой, главным образом, рассмотрены работы, относящиеся к  $\gamma$ -облучению водных растворов углеводов.

В обзоре проанализирован накопленный экспериментальный материал по исследованию первичных свободных радикалов в углеводах, структурой и свойствами которых определяются направления их дальнейших превращений, приводящих к окончательному результату воздействия  $\gamma$ -облучения на углеводы.

Основные исследования строения и свойств первичных свободных радикалов выполнены методом ЭПР. Возможны два способа нахождения места первичного поражения молекулы. В одном (твердая фаза)—это регистрация спектров ЭПР свободных радикалов при возможно низкой температуре, когда заторможены вторичные свободнорадикальные реакции, в другом—работа с разбавленными замороженными растворами, в которых вероятность вторичных межмолекулярных взаимодействий также значительно уменьшена. Рассмотрим в отдельности оба эти способа, учитывая, что большинство работ выполнено при температуре кипения азота или немного выше в области 80—110°К. Данных о свободно-радикальных состояниях в углеводах при более низкой температуре в литературе нет.

# 1. Радиолиз твердых углеводов

## 1. Монокристаллы

Анализ спектров ЭПР  $\gamma$ -облученных монокристаллов дает возможность получить максимальную информацию о структуре свободных радикалов, образующихся при радиолизе, т. к. благодаря существованию различной угловой зависимости величины сверхтонкого расщепления от направления между внешним магнитным полем и главными кристаллографическими осями для  $\alpha$ - и  $\beta$ -протонов можно оценить их вклад в сверхтонкую структуру (СТС) спектра ЭПР.

Величина расщепления на  $\alpha$ -протоне  $A(H_\alpha)$  зависит от угла между направлением внешнего магнитного поля и главными кристаллографическими осями [2—4]. Поэтому для однозначной интерпретации спектра ЭПР монокристаллов необходимо знать пространственную симметрию элементарной ячейки монокристалла, число молекул, содержащихся в ней, их пространственное расположение, что не всегда удается определить для органических молекулярных монокристаллов. Более того, локализация неспаренного электрона на молекулах, отличающихся различным пространственным расположением в элементарной ячейке монокристалла, значительно усложняет характер наблюдаемой анизотропии СТС расщепления и, как следствие, однозначную идентификацию наблюдаемых спектров ЭПР. Следует также учесть трудности, обусловленные выращиванием самих монокристаллов (малые размеры, гигроскопичность, хрупкость) и определениями их кристаллографических и магнитных осей. Если учесть то обстоятельство, что при облучении монокристаллов возникает более чем один тип парамагнитных центров, то становятся яснее трудности экспериментального исследования монокристаллов, чем и объясняется сравнительно небольшое число работ в этой области.

Величина расщепления на  $\beta$ -протоне в монокристаллах изотропна, т. е. не зависит от угла между направлением внешнего магнитного поля и кристаллографическими осями. Она определяется конформацией самого радикала — величиной угла поворота по  $C_\alpha$ -- $C_\beta$  связи. Согласно [5],  $A(H_\beta) = B_0 + Q_\beta \cos^2 \theta \cdot \rho_\alpha$ , где  $B_0$  — относительно малая величина, учитывающая колебания  $\beta$ -протонов (остаточные движения) в кристаллической решетке относительно узла  $p_z$ -орбитали (в случае поликристаллов им можно пренебречь);  $\rho_\alpha$  — плотность неспаренного электрона на  $\alpha$ -атоме углерода;  $Q$  — постоянная, равная для алкилзамещенных 58,6 [6, 7];  $\theta$  — угол между осью  $2p_z$ -орбитали неспаренного электрона и проекцией связи  $C_\beta$ — $H$  на плоскость, перпендикулярную  $C_\alpha$ — $C_\beta$  связи (рис. 1). Таким образом, из величины изотропного расщепления с учетом числа компонент СТС можно определить величину двугранного угла  $\theta$  [8].

К настоящему времени зарегистрированы спектры ЭПР в монокристаллах моносахаридов: фруктозы, сорбозы [9], 2-дезоксорибозы [10], дезоксирибозы в дезоксиаденозине [11]; моносахаридов с замещенными гидроксильными группами: метил-D-глюкозида, D-глюкозамин HCl, ди-

ацетона сорбозы, глюкуроиллактона [12]; дисахаридов: лактозы [12], трегалозы [13]. Наибольшее число работ посвящено исследованию сахарозы [12—16]. Спектральные характеристики радикалов, идентифицированных в  $\gamma$ -облученных при 77°K монокристаллах, по данным различных авторов, суммированы в табл. 1.

В спектрах ЭПР монокристаллов, облученных при 77°K,  $\alpha$ -протон не проявляется. Это подтверждается анализом угловой зависимости величины расщепления СТС от направления между внешним магнитным полем и главными кристаллографическими осями. Образующиеся свободные радикалы, в основном,  $\pi$ -электронные (т. е. неспаренный электрон локализован на  $2p_z$ -орбитали атома углерода), и, вероятно, возникают в результате разрыва С—Н связей. Продуктов разрыва О—Н и С—С связей не обнаружено.

При облучении монокристаллов лактозы, трегалозы и сахарозы при 77°K образуются радикалы двух типов. Наиболее вероятное место локализации неспаренного электрона в радикале, соответствующего дублетному спектру ЭПР— $C_1$  атом углерода. Величина расщепления на  $\beta$ -протоне в этом случае меняется от 18 до 31 Гс для различных соединений (табл. 1), что, очевидно, обусловлено различиями в конформациях радикалов—разные углы  $\theta$  в зависимости от типа соединения. Спектры из трех и четырех компонент СТС (сахароза), вероятно, соответствуют структуре радикала с локализацией неспаренного электрона у  $C_3$  на фрагменте

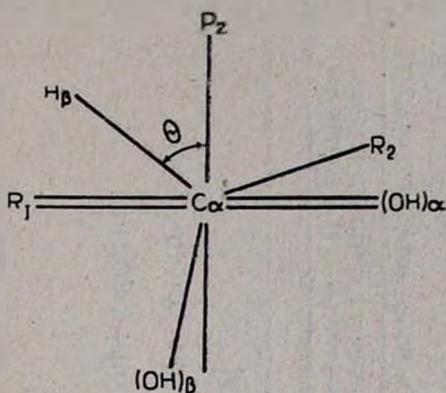


Рис. 1. Проекция связей в радикале  $R_1C_\alpha(OH)_\beta-R_2C_\beta H(OH)_\alpha$  на плоскость, перпендикулярную  $C_\alpha-C_\beta$  связи.



В одном случае (лактоза, трегалоза) неспаренный электрон взаимодействует с двумя эквивалентными (одинаковые углы  $\theta$ ), а в сахарозе с неэквивалентными (разные  $\theta$ )  $\beta$ -протонами.

## 2. Поликристаллы

При  $\gamma$ -облучении углеводов, как правило, образуется несколько типов свободных радикалов, и спектры ЭПР состоят из суммы нескольких сигналов с близкими значениями  $g$ -факторов. Форма спектра ЭПР некоторых моносахаридов [17, 18] зависит от интегральной дозы облучения. С увеличением мощности сверхвысокой частоты (СВЧ) наблюдали также насыщение малоинтенсивных спутанных компонент в спектре [19, 20] (ухудшающие разрешение СТС), однако к настоящему времени эти явления детально не проанализированы.

Характеристики спектров ЭПР радикалов в углеводах (твердых), после  $\gamma$ -облучения при 77°K

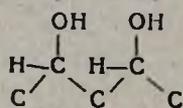
Соединение	Число компонент СТС	Соотношение интенсивностей линий	Расщепление $\Delta H$ , Гс	Постулируемая структура радикала (по данным авторов). Примечания	Литература
1	2	3	4	5	5
М о н о к р и с т а л л ы					
Сахароза	2	1:1	28	—CH(OH)—C <sub>2</sub> (OH)—CH(OH)—	
	4	1:1:1:1	$\Delta H_1=15$ $\Delta H_2=28$		
Гидрат лактозы	2	1:1	25	—CH(OH)—C <sub>2</sub> (OH)—CH(OH)—	12
	3	1:2:1	25		
Метил-D-глюкозид	2	1:1	31		
	3	1:2:1			
Трегалоза	3	1:2:1	32	—CH(OH)—C <sub>2</sub> (OH)—CH(OH)—	13
Фруктоза	2	1:1	18		9
Сорбоза					
П о л и к р и с т а л л ы					
$\alpha$ -D-ксилоза	2	1:1	25 ÷ 28	—CH(OH)—C <sub>1</sub> (OH)O—	22, 21
$\beta$ -D-рибоза					
$\alpha$ -D-глюкоза	3	1:2:1	32 ÷ 35	—CH(OH)—C <sub>n</sub> (OH)—CH(OH)— $n=2$ или 3	
$\beta$ -D-манноза					
$\alpha$ -D-галактоза	2	1:1	25 ÷ 28	—CH(OH)—C <sub>1</sub> (OH)O—	
$\beta$ -L-арабиноза	2	1:1	38	—CH(OH)—C <sub>1</sub> (OH)—O у C <sub>4</sub> , взаимодействие с тремя $\beta$ -протонами	22, 21
	4	1:3:3:1	18		
$\alpha$ -Мальтоза	2	1:1	10	—CH(OH)—C <sub>1</sub> (OH)—O—, Дублет переходит в синглет даже при 77°K	27
	1		10,5		
Глюкоза	2	1:1	22 ÷ 23	—CH(OH)—C <sub>1</sub> (OH)—O— у C <sub>4</sub> , C <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> или разрыв C—OH у C <sub>3</sub> разрыв RO—H	20
	3	1:2:1	28		
	1		20		

1	2	2	4	5	6
Арабит	2	1:1	25	у C <sub>3</sub> или C <sub>4</sub> (разрыв C—H)	
Маннит					
Ксилит	6 д. т	1:2:1 т	$\Delta H_1 = 38$ $\Delta H_2 = 12$	у атома углерода соседнего с концевым группами	22, 24
Дульцит					
Рибит	4	1:1:1:1	$\Delta H_1 = 32$ (32) $\Delta H_2 = 12$	у C <sub>3</sub> (разрыв C—H)	
Сорбит	2	1:1	25	разрыв C <sub>4</sub> —H (плоская половина)	
	3	1:2:1	22	разрыв C <sub>3</sub> —H (скрученная половина)	
П о л и с а х а р и д ы					
Целлюлоза (хлопковая)	2	1:1	26	у C <sub>1</sub> (разрыв C—H)	
	3	1:2:1	30	у C <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> или C <sub>4</sub> (разрыв C—H)	33
Гидратцеллюлоза (целлофан)	1			интенсивность синглета мала	
Целлюлоза (хлопковая)	4		19	возможно у C <sub>3</sub> , облучали в вакууме — 10 <sup>-6</sup> тор;	31, 34
	1			радикал алкоксильного типа $\text{>C}-\dot{\text{O}}$	
	2	ассиметр.	130	$\dot{\text{C}}\text{HO}$ — формильный радикал	
Крахмал	4	1:3:3:1	19	у C <sub>5</sub> ; форма спектра от дозы облучения не зависит	49
	2	1:1	16		
	1		10		
Декстран	2	1:1	18	разрыв C—OH, и O—H в соседней гидроксильной	20
Полиглюкин	3	1:2:1	28	группе с выделением H <sub>2</sub> O	
	3	1:2:1	17	у C <sub>4</sub> , C <sub>5</sub> , или C <sub>6</sub> (разрыв C—H)	
				у C <sub>3</sub> (разрыв C—OH)	
ТАЦ	2	1:1	27	у C <sub>1</sub> (разрыв C—H)	34
ДАЦ	3	1:2:1	25	у C <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> , или C <sub>4</sub> (разрыв C—H)	
ТАЦ	2	1:1	23		36
ДАЦ	3	1:2:1	19		
	1				
ТАЦ	4	1:3:3:1	23	CH <sub>3</sub> , остальные линии не идентифицированы	37

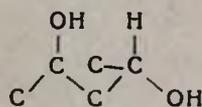
Согласно [20—27], природа образующихся при 77°К свободных радикалов в обезвоженных моно-, дисахарах и их модельных соединениях имеет много общего: в основном, преобладают радикалы, которым соответствует спектр ЭПР, состоящий из двух и трех компонент СТС. Дублетный спектр ЭПР с  $\Delta H = 22 \div 28$  Гс в моно- и дисахаридах большинство авторов [20—24] относит к радикалу, возникающему в результате разрыва С-Н связи у  $C_1$ , ослабленной за счет оттягивания электронной плотности на циклический и гидроксильный атомы кислорода. Одним из подтверждений этого является, очевидно, появление дублетного спектра ЭПР во всех исследованных моно- и дисахарах, независимо от  $\alpha$ - и  $\beta$ -форм. Это подтверждают и наши данные.

При локализации свободной валентности на центральных атомах углерода, т. е. для фрагментов (1)  $n=2, 3, 4$ , форма спектра ЭПР определяется конформацией соответствующего участка молекулы. Действительно, ожидаемая СТС для рассматриваемых фрагментов зависит от вклада каждого  $\beta$ -протона (в зависимости от значений  $\theta_{\beta_1}$  и  $\theta_{\beta_2}$ ) в общую величину расщепления. Она может меняться от дублетной СТС, когда  $\theta_{\beta_1}$  или  $\theta_{\beta_2}$  равно 90° и вклад одного из протонов в расщепление соответственно равен 0, до квадруплетной, в случае, когда  $\theta_{\beta_1} \neq \theta_{\beta_2} \neq 90^\circ$  (взаимодействие с неэквивалентными  $\beta$ -протонами). В частности, когда  $\theta_{\beta_1} = \theta_{\beta_2} \neq 90^\circ$  (взаимодействие с эквивалентными  $\beta$ -протонами) спектр ЭПР соответствует триpletу с соотношением интенсивностей 1:2:1.

При образовании первичных свободных радикалов СТС спектра ЭПР существенно зависит от конформации углевода, которая, в свою очередь, определяется его стереохимическими особенностями. Так, согласно рентгеноструктурному анализу конформаций в кристаллических структурах альдоз (линейная конфигурация молекул) [29], в случае, когда конфигурации у чередующихся атомов углерода различны, углеродная цепь образует вытянутый плоский зигзаг, и наоборот, когда они одинаковы, углеродная цепь окручена вокруг С-С связей, в результате пространственного взаимодействия гидроксильных у чередующихся асимметрических атомов углерода.



плоская цепь



изогнутая цепь

Согласно [22—24], такое взаимодействие приводит к ослаблению С-Н связей у атомов, расположенных между чередующимися асимметрическими атомами углерода с одинаковой конфигурацией, вследствие чего разрыв С-Н связей в этих положениях облегчен.

В спектре ЭПР  $\gamma$ -облученных при 77°К дисахаров дополнительно регистрируется одиночная линия шириной  $\Delta H = 10$  Гс. Согласно [27], синглетный спектр ЭПР, наблюдаемый при 77°К, в безводной мальтозе вторичный, т. к. он образуется в результате превращения спектра, соответствующего дублету. Переход этот имеет место даже при 77°К и

описывается уравнением реакции первого порядка. Возможно, переход этот есть результат перестройки конформации молекулы, радикала или же процесса, приводящего к разрыву глюкозидной связи. Следует отметить, что работ по  $\gamma$ -облучению дисахаридов при 77°K мало, данных же по однозначной идентификации радикала, соответствующего синглетному спектру ЭПР, в литературе не имеется.

Таким образом, при низкотемпературном радиолизе моносахаридов и полиолов свободные радикалы образуются преимущественно в результате разрыва С-Н связей у центральных атомов углерода. Различия в спектрах ЭПР обусловлены различиями конформации участка углеродной цепи, на которой локализована свободная валентность.

### 3. Полисахариды

Неомотря на особый интерес к исследованию природы свободных радикалов, возникающих при взаимодействии проникающего излучения с полисахаридами: целлюлозой и ее различными модификациями [30—45], а также крахмалом и декстранами [20, 45—49], к сожалению, определенной точки зрения относительно структуры исходных радикалов не имеется.

При сопоставлении спектров ЭПР  $\gamma$ -облученных при низких температурах, обезвоженных, сухих образцов целлюлоз различной степени кристалличности и модификаций—гидратная, мерсеризованная, рекристаллизованная и т. д.; различного происхождения—природная, рами, фильтровальная бумага, хлопковый пух и т. д., можно утверждать, что форма спектра ЭПР  $\gamma$ -облученных целлюлоз, в основном, определяется химическим строением макромолекул. Степень кристалличности, различные модификации и происхождение целлюлозы очень мало влияют на форму линий спектров ЭПР или вообще не оказывают заметного влияния. Это подтверждается всей совокупностью экспериментальных данных [30—34, 38—40, 44]. Наблюдаемые небольшие различия в спектрах ЭПР вызваны техникой приготовления образцов (обработка кислотами, щелочами). Так, например, иногда перед облучением проводят размельчение образца [44], хотя известно, что механические воздействия на полимеры (биополимеры) [50], даже простое растирание их в ступке [51], сопровождается образованием свободных радикалов.

Существенно влияет на форму линий спектра ЭПР облученных при 77°K целлюлоз вода. Даже незначительное ее содержание (кристаллизационная, адсорбированная) приводит к проявлению в спектре ЭПР линий, соответствующих продуктам радиолиза воды ( $\text{OH}$ ,  $e^-$ ,  $\text{H}^\cdot$ ).

Различия в насыщении отдельных линий спектра ЭПР в зависимости от мощности СВЧ, а также данные по термоотжигу облученных образцов, свидетельствуют об образовании более чем одного типа свободных радикалов при 77°K. К настоящему времени из сложного спектра ЭПР, наблюдаемого при  $\gamma$ -облучении сухой целлюлозы, выделены линии дублета с  $\Delta H=26$ , триплета с  $\Delta H=30$  [33] и асимметричного дублета с  $\Delta H=130$  Гс. Дублет и триплет по своим параметрам (табл. 1) близки к спектрам, наблюдаемым при облучении моносахаридов и их, вероятно, следует отнести к радикалам с локализацией неспаренного электрона

ча мономерном звене полисахаридов. Линии асимметричного дублета, согласно [31, 34, 36], обусловлены формильным радикалом НСО [52]. В сложных спектрах ЭПР облученных при 77°К производных целлюлозы: диацетилцеллюлозы (ДАЦ), триацетилцеллюлозы (ТАЦ) и карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ)—выделены триплет с  $\Delta H=25$  и дублет с  $\Delta H=23\div 27$  Гс, которые, вероятно, соответствуют радикалам с локализацией неспаренного электрона на мономерном звене. При облучении ТАЦ идентифицирован также спектр ЭПР метильных радикалов [37], возникающий, вероятно, в результате отрыва ацетатных групп.

Следующую группу исследованных полисахаридов составляют крахмал и декстран. Как и в рассмотренных нами углеводах форма линий в спектре ЭПР  $\gamma$ -облученных крахмала [38, 45, 47, 49] и декстрана [20, 35] также не зависит от типа и происхождения образца. Во всех исследуемых образцах наблюдаются спектры с плохо разрешенной СТС, соответствующие сумме сигналов от нескольких типов свободных радикалов. К настоящему времени в спектрах ЭПР сухих образцов крахмала и декстрана однозначно выделены линии, соответствующие дублету с  $\Delta H=15-18$  Гс [20, 35, 49], а в крахмале [49]—также линии квадруплета с  $\Delta H=19$  и синглета с  $\Delta H=10$  Гс. Сигнал ЭПР из четырех компонент СТС соответствует, вероятно, радикалам со свободной валентностью у 5 атома углерода мономерного звена. Такие радикалы могут возникать либо в результате отрыва атома водорода, либо при разрыве С-О связи как внутри, так и между элементарными ячейками.

Таким образом, при облучении обезвоженных образцов полисахаридов, в отличие от моносахаридов, наряду с разрывом С-Н связей не исключена вероятность разрыва С-С и С-О связей, приводящего к отщеплению функциональных групп в целлюлозе ( $\text{СН}_2\text{ОН}$ , формильный радикал) и его производных ДАЦ, ТАЦ (метильный радикал), к распаду циклического мономерного звена или разрыву гликозидных связей (крахмал, целлюлоза). Являются ли эти радикалы первичными или возникают в результате вторичных свободно-радикальных реакций—однозначно не установлено.

## II. Радиолит заморозенных растворов

При низких температурах (77—120°К) исследованы концентрированные (0,5—5 М) растворы моно-, ди- и полисахаридов [53—65], причем число исследованных углеводов, в частности полисахаридов, ограничено трудной растворимостью их в воде, а также сложностью подбора нейтральных по ЭПР растворителей.

В отличие от радиолит обезвоженных образцов, при облучении растворов наблюдается суммарный эффект: прямого воздействия—обусловленного непосредственным воздействием облучения на растворенные углеводы, и косвенного—посредством взаимодействия продуктов радиолит воды с растворенными углеводами. На радиационные выходы продуктов радиолит воды существенно влияют концентрация раствора, число ловушек, тип растворенного сахара, которым определяется концентрация водородных связей, тип растворителя, температура

[53—65]. Рассмотрим влияние всех этих факторов на образование, стабилизацию и реакционноспособность  $e_{ст}^-$ , OH и H.

### 1. Гидратированный электрон

Согласно [66—68], при радиолизе водных растворов электрон стабилизируется в тетраэдре из четырех молекул воды, диполи которых ориентированы так, что образуют глубокую потенциальную яму, причем матрицы, состоящие из случайно ориентированных молекул растворителя и растворенного вещества (стекла), образуют сравнительно большое число тетраэдров, способных стабилизировать электрон, в то время как в упорядоченных матрицах число ловушек гораздо меньше. Соответственно радиационные выходы  $e_{ст}^-$  в поликристаллическом льду (концентрация дисахарида  $3 \cdot 10^{-1}$  М [54]) равны  $G = 0,002 \div 0,005$ , [58]) матрица разупорядочивается и выходы линейно растут  $G = 1 \div 1,8$  с ростом концентрации углевода (концентрация моносахарида  $\sim 4$  М [54, 60, 61]).

Исследования оптических и ЭПР характеристик  $e_{ст}^-$  в облученных водных растворах моносахаридов при  $77^\circ\text{K}$  [25, 57—61, 69] показали, что ширина линии спектра ЭПР  $e_{ст}^-$  не зависит от типа и концентрации сахара [57—60] и равна  $\Delta H = 12 \div 14$  в  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\Delta H = 5 \div 6$  Гс в  $\text{D}_2\text{O}$  [70, 71]. Эти значения совпадают с соответствующими характеристиками гидратированного электрона в щелочных льдах. В растворах сахаров, как и в щелочных растворах, наблюдали образование диамагнитных электронных пар (диэлектронов) [58]. Таким образом, по характеру стабилизации электронов растворы сахаров следует отнести к щелочным растворам.

Одним из экспериментальных приемов, используемых при расшифровке спектров ЭПР водных растворов, являются термо- и фотоотжиг, которые также используются для охарактеризования реакционноспособности продуктов радиолиза воды. При термо- ( $150$ — $160^\circ\text{K}$ ) и фотоотжиге ( $77^\circ\text{K}$ ) стабилизированный при  $77^\circ\text{K}$  электрон исчезает, не внося существенного вклада в образование углеводных радикалов. Так, при  $\gamma$ -облучении ( $77^\circ\text{K}$ ) увлажненных образцов природной целлюлозы (две весовые части воды) [33] в спектре ЭПР наблюдается линия  $e_{ст}^-$ , исчезающая при  $173^\circ\text{K}$ . Однако их гибель не сопровождается существенным изменением формы и интенсивности линий в спектре. Таким образом, вклад гидратированных электронов в первичное радиационное поражение углеводов незначителен. Данная точка зрения подтверждается также при облучении водных растворов углеводов при  $300^\circ\text{K}$ . Подобно растворам простых спиртов углеводы не реакционны по отношению к  $e_{ст}^-$ , и константа скорости их реакции с  $e_{ст}^-$  при  $300^\circ\text{K}$   $K < 10^6$  л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$  [72, 73], в то время как при радиолизе растворов глюкозидов, согласно [62, 74—81], не исключено участие гидратированного электрона непосредственно в первичной стадии радиолиза, приводя к образованию отрицательно заряженного молекулярного иона.

## 2. Гидроксильный радикал

Зависимость радиационного выхода радикалов ОН от концентрации растворенного вещества прямо противоположна поведению  $e_{ст}^-$ . Так, при переходе от поликристаллических образцов (концентрация  $10^{-1}$  М) к «стеклам» (концентрация 1 М и выше) радиационные выходы ОН падают, и при концентрациях больше 3 М в спектре ЭПР линий радикалов ОН не наблюдается [55, 58]. Согласно [25, 55, 57], в случае облучения «стекла», ( $77^\circ\text{K}$ ) имеет место более полное взаимодействие ОН с молекулами растворенного вещества. Однако это предположение нуждается в дополнительных экспериментальных подтверждениях.

Облучение в атмосфере  $\text{N}_2\text{O}$ , согласно реакции  $e_{ст}^- + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{OH} + \text{OH}^-$ , приводит к удвоению радиационных выходов ОН радикалов [72, 82, 83]. При повышении температуры до  $100\text{--}110^\circ\text{K}$  радикалы ОН приобретают подвижность: частично рекомбинируют с образованием  $\text{H}_2\text{O}_2$ , частично реагируют с растворенным углеводом  $\text{RH} + \text{OH} \rightarrow \text{R}^\cdot + \text{H}_2\text{O}$ , приводя к образованию углеводных радикалов. В водных растворах рибозы из общего числа ОН радикалов, образующихся при  $77^\circ\text{K}$ , по этой реакции превращается примерно  $10\text{--}15\%$  радикалов ОН [63]. Однако, вследствие перекрывания спектров ЭПР от радикалов ОН с углеводными (близкие значения  $g$ -факторов), количественные оценки вклада ОН в образование углеводных радикалов, по данным ЭПР, довольно затруднительны. Поэтому используют косвенные данные, полученные при облучении жидких растворов углеводов при  $300^\circ\text{K}$ : с акцепторами радикалов, при вариации концентрации, температуры, а также из кинетических измерений констант скоростей взаимодействия ОН с углеводами [65, 83, 72, 73, 82].

Таким образом, на основании данных [72, 73, 82—84] можно утверждать, что при концентрациях раствора  $10^{-3}$  М и ниже деградация углеводов, главным образом, обусловлена радикалами ОН. При концентрациях 1 М и выше однозначных данных, свидетельствующих о непосредственном вкладе ОН в радиационное поражение углеводов, не имеется, и относительно их вклада в образование углеводных радикалов можно делать лишь вероятностные предположения [56, 64].

## 3. Атомы водорода

Атомы водорода при  $77^\circ\text{K}$  в водных растворах углеводов не стабилизируются. Данных по облучению этих растворов при  $4^\circ\text{K}$  не имеется. Согласно косвенным данным, полученным при радиолизе жидких растворов углеводов, константа скорости взаимодействия атомов водорода с углеводами при  $300^\circ\text{K}$  равна  $\sim 3,5 \cdot 10^7 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  [82].

Однако известно, что атомы водорода с измеримой скоростью реагируют с углеводами в твердой фазе при  $100\text{--}120^\circ\text{K}$  [28]. Согласно [93, 94], для реакции передачи атома водорода  $\text{RH} + \text{H} \rightarrow \text{R}^\cdot + \text{H}_2$  зависимость константы скорости от температуры не подчиняется закону Аррениуса и наблюдаемый аномально большой изотопный эффект объясняется туннельным механизмом этого процесса. В то же время этот путь является одним из «чистых» химических методов инициирования радика-

лов в углеводах. Аналогичные спектры ЭПР, более интенсивные с хорошо разрешенной СТС, были получены с использованием другого метода [95, 96] инициирования—взаимодействием атомов водорода с углеводами в замороженных (77°K) растворах  $H_2SO_4$  [28, 87—92].

Описанными методами были исследованы *D*-декстроза,  $\alpha$ -галактоза, *L*-манноза,  $\alpha$ -метилглюкозид, *D*-фруктоза, сахароза, мальтоза, лактоза, целлобиоза, трегалоза [28, 87—92]. При 110°K в моно- и дисахарах были идентифицированы радикалы со спектральными характеристиками, которые можно причислить к разряду первичных (табл. 2). Было показано [28, 89], что дублет с  $\Delta H = 22 \div 24$  Гс может соответствовать радикалам с локализацией свободной валентности на атомах углерода  $C_1$ ,  $C_1'$ ,  $C_2$ ; триплет с  $\Delta H = 32$  Гс—локализация неспаренного электрона у  $C_5$ , причем вклад в СТС спектра вносит, вероятнее всего, один протон у  $C_4$  и один из протонов метиленовой группы у  $C_6$ . Не исключена вероятность локализации неспаренного электрона также на центральном атоме углерода  $C_3$ ; дублет с  $\Delta H = 18$  Гс следует отнести к радикалу с неспаренным электроном у  $C_6$  или  $C_1$ .

Таким образом, при взаимодействии атомов водорода с моно- и дисахаридами в первую очередь образуются радикалы с неспаренным электроном на атомах углерода, расположенных у атома кислорода пиранозного кольца. Это—атомы  $C_1$  и  $C_5$  в декстрозе, маннозе и галактозе и атом  $C_6$  во фруктозе.

#### 4. ЭПР углеводных радикалов

Спектр ЭПР после термоотжига (160—170°K) облученных при 77°K растворов соответствует только углеводным радикалам. Он сложный, состоит из суммы спектров ЭПР от нескольких типов свободных радикалов и поэтому его не всегда удается однозначно идентифицировать.

Аналогично спектрам облученных обезвоженных поликристаллов [20—22, 27] в спектрах ЭПР облученных водных растворов моно- и дисахаридов [55, 58, 59, 62] можно выделить линии дублета с  $\Delta H = 20 \div 25$  Гс и триплета с  $\Delta H = 29 \div 32$  Гс (табл. 2). Однако наряду с ними в спектре водных растворов, в отличие от спектров «сухих» образцов, присутствуют дополнительные, неидентифицированные линии. Различия эти, вероятно, можно объяснить как изменениями в конформации самих макромолекул вследствие взаимодействия с растворителем [29], так и присутствием в растворах ациклических  $\alpha$ - и  $\beta$ -изомеров. Так, например, в водных растворах полиолов, независимо от конформации исходного кристаллического пентита и гексита, преобладают радикалы с плоской углеродной цепью (влияние растворителя) [56]. Различия могут быть также обусловлены протеканием вторичных свободнорадикальных реакций и, конечно, частичным вкладом продуктов радиолитической воды. В отличие от «сухих» образцов, термоотжиг облученных растворов способствует вторичным реакциям, причем направление их может быть существенно иным, т. к. в случае водных растворов на вторичные реакции влияют как сама матрица, так и активные продукты ее радиолитического распада. Вероятно, вышесказанным можно объяснить наблюдаемые различия в спектрах ЭПР обезвоженных поликристаллов и кристаллогидратов [97, 98].

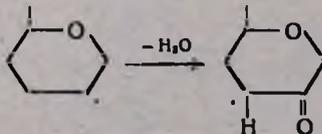
Характеристики спектров ЭПР радикалов, в замороженных растворах углеводов

Таблица 2

Соединение	Концентрация, моль/л	Отжиг, $t$ , °К	СТС	Расщепление $\Delta H$ , Гс	Постулируемая структура радикала (по данным авторов). Примечания	Лите- ратура
1	2	3	4	5	6	5
$\gamma$ -облучение водных растворов при 77°К						
Глюкоза	0,3—4,5					
Сахароза	2	180	д 1:1	20,5—26	разрыв С—Н у $C_1$	55, 57—59,
$\alpha$ -D-глюкоза						
$\beta$ -D-манноза						
$\beta$ -D-рибоза	>3	190	т 1:2:1	29,5—32	разрыв С—Н у центральных атомов С	62
$\alpha$ -D-ксилоза						
$\alpha$ -D-галактоза	<1					
$\alpha$ -D-ксилоза	3	190	т. д	$\Delta H_1=32$ $\Delta H_2=12$	у $C_4$ с тремя $\beta$ (один у $C_3$ , два у $C_5$ )	55
$\beta$ -L-арабиноза	3	190	д 1:1 квд	38 18	у $C_1$ у $C_4$ с тремя $H\beta$ (один у $C_3$ , два у $C_5$ )	25, 63
Рибоза	0,5—1	140	д 1:1 квд	18 18	в спектре преобладает квадруплет	
Глюкоза						
Арабиноза				18	в спектре глюкозы преобладает дуплет	25
Фруктоза	0,5—1	140	д 1:1 квд	18	в остальных — дублет	
2-дезоксиглюкоза					в интервале 150—190°К дублет переходит	
2-дезоксирибоза					в квадруплет	
Дульцит	0,5	140	т 1:2:1	22		
Арабит	3,5—4,5	190	д 1:1	23—25	разрыв С—Н у $C_3$	
Рибит						56
Ксаяит						
Маннит	1	140	д 1:1	23—25	у $C_3$ или $C_4$ (разрыв С—Н)	
Сорбит	3,5—4,5	190	т 1:2:1	22	у $C_3$ или $C_4$ (разрыв С—Н)	

1	2	3	4	5	6	7
Лактоза	1	77	д 1:1 нечетный спектр	26 $\Delta H_{\text{общ.}} - 55$	в спектре наблюдали линии $e_{\text{cr}}^-$ , OH, O <sup>-</sup> и дублет от Н (507 Гс)	61
Целлобиоза Генциобиоза Мальтоза	$3,03 \cdot 10^{-1}$	140	д 1:1 квд 1:3:3:1 с	18 18 10	у C <sub>1</sub> или C <sub>1</sub> (разрыв С—Н) у C <sub>4</sub> (разрыв С—О—С и одноэлектронный сдвиг) захват $e_{\text{cr}}^-$ молекулой сахара	54
Декстран Полиглюкин			д 1:1 т 1:2:1 кв 1:4: :6:4:1	15 28,5 20	Аллильный радикал $-\text{O}-\text{C}^{\cdot}-\text{C}^{\cdot}-\text{C}^{\cdot}-\text{H}$	53

Взаимодействие с атомами водорода в сернокислых растворах

Декстроза Манноза Метилглюкозид	$2 \cdot 10^{-2}$ рН=1,5-4	110 140	д 1:1 т 1:2:1 д 1:1	24 32 14	у C <sub>1</sub> (разрыв С—Н) у C <sub>2</sub> или C <sub>3</sub> (разрыв С—Н)	
D-фруктоза	$2 \cdot 10^{-2}$ рН=1,5-4	110 140	д 1:1 квд 1:1:1:1 д 1:1	18 $\Delta H_1 = 42$ $\Delta H_2 = 18$ 14	у C <sub>1</sub> или C <sub>6</sub> (в конформации 1C) у C <sub>6</sub>	28
$\alpha$ -Галактоза	$2 \cdot 10^{-2}$ рН=1,5-4	110 140	д.1:1 д. т т 1:2:1 д 1:1	24 $\Delta H_1 = 40$ $\Delta H_2 = 12$ 32 14	у C <sub>1</sub> у C <sub>3</sub> у C <sub>3</sub>	28
Сахароза Лактоза Мальтоза Целлобиоза Трагалола	$2 \cdot 10^{-2}$ рН=1,5-4	110	д 1:1 д. д 1:1:1:1 с	22 $\Delta H_1 = 48$ $\Delta H_2 = 16$ 10	у C <sub>1</sub> или C <sub>1</sub> 	88

Как видно из анализа спектров ЭПР облученных водных растворов углеводов, как и в случае облучения «сухих» образцов, основными идентифицированными первичными радикалами являются радикалы, соответствующие дублетному и триплетному спектрам ЭПР. Таким образом, если отвлечься от качественных различий в спектрах ЭПР «сухих» и водных растворов, обусловленных вторичными эффектами, можно, вероятно, полагать, что природа первичного радиационного поражения в «сухих» и водных растворах углеводов одинакова.

### III. В ы в о д н ы е

Предполагая, что первичным актом радиолитического разрыва С-Н связи, можно с удовлетворительной точностью предсказать ожидаемую СТС спектров ЭПР первичных радикалов. Результаты такого построения для глюкопиранозного кольца в наиболее устойчивой конформации С1 (составного звена многих ди- и полисахаридов) с локализацией неспаренного электрона последовательно у всех атомов углерода представлены на рис. 2. Константы для  $\alpha$ - и  $\beta$ -протонов оценивали по формулам  $A(H_\alpha) = p_\alpha \cdot Q_\alpha$ ,  $A(H_\beta) = p_\beta \cdot Q_\beta \cos^2 \theta$ , где, согласно [8],  $19 < Q_\alpha < 26$  Гс,  $Q_\beta = 58,6$ .

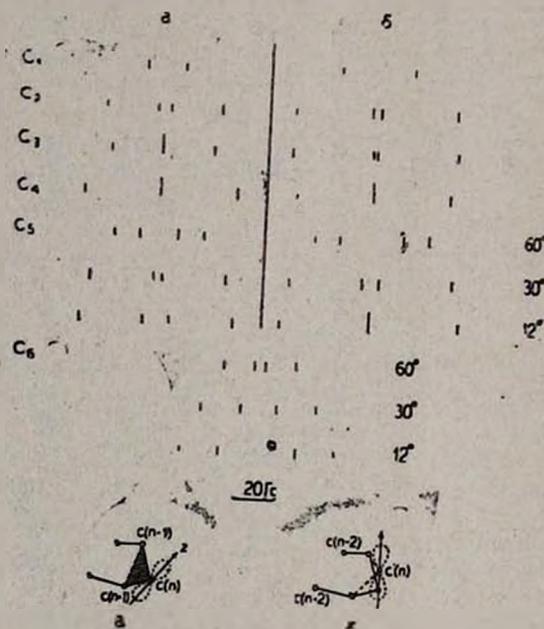


Рис. 2. Ожидаемая СТС спектров ЭПР радикалов, возникающих при разрыве С-Н связей в глюкопиранозном кольце (конформация С1), последовательно у всех атомов углерода.

Предполагая, что конфигурация глюкопиранозного кольца не меняется при образовании радикала, значения конформационных углов  $\theta$  (табл. 3) вычисляли из стереохимической модели глюкопиранозного кольца для двух случаев: а) ось  $2p_z$  орбитали неспаренного электрона, локализованного у  $C(n)$ , перпендикулярна плоскости, проходящей че-

рез  $C(n-1)$ ,  $C(n)$ ,  $C(n+1)$ ; и б) ось  $2p_z$  перпендикулярна плоскости, проходящей через  $C(n\pm 1)$  и  $C(n\pm 2)$ . В случае локализации неспаренного электрона у  $C_5$  для простоты учтен только вклад одного из двух  $\beta$ -протонов у  $C_6$ . Предполагается, что второй  $\beta$ -протон не вносит вклада в СТС, т. к. в этом случае, ввиду свободы вращения вокруг  $C_5-C_6$  связи, для  $\beta$ -протонов у  $C_6$  угол  $\theta$  неопределенный. Аналогичная ситуация имеет место при локализации у  $C_6$ —угол  $\theta$  для  $\beta$ -протона у  $C_5$  может принимать любые значения. В этом случае для наглядности СТС построена для одного из  $\beta$ -протонов при  $\theta$ , равной 12, 30 и 60°.

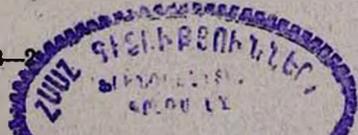
Таблица 3

Значения угла  $\theta$  (град) при локализации неспаренного электрона у различных атомов углерода глюкопиранозного кольца, в конформации  $C_1$

Место локализации Атомы С, у которых определяли угол $\theta$	$C_1$		$C_2$		$C_3$		$C_4$		$C_5$
	$C_2$	$C_1$	$C_3$	$C_2$	$C_4$	$C_3$	$C_5$	$C_4$	
Вариант а	47°10'	41°31'	32°42'	41°16'	39°48'	25°54'	24°13'	37°42'	
Вариант б	15°32'	21°11'	24°06'	15°32'	10°12'	24°06'	23°41'	10°12'	

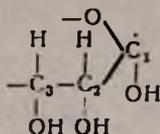
Из анализа этой картины видно, что в случае, когда образуется только один радикал, место локализации свободной валентности методом ЭПР можно установить лишь для  $C_1$ . В остальных случаях прямая трактовка спектров неоднозначна и для расшифровки необходимо использовать другие приемы. В то же время один из наиболее распространенных из них—избирательное дейтерирование по С—Н связям, не применим для природных соединений. Анализ монокристаллов и ориентированных образцов также непригоден для  $\beta$ -протонов. Возможно, исследования анизотропии  $g$ -фактора в разных диапазонах СВЧ позволят разделить радикалы вблизи кислорода, хотя и в этом случае при наличии  $\alpha$ -протонов будет наблюдаться уширение линий, с ухудшением разрешения СТС в спектрах. Для первичных радикалов работа в растворах могла бы дать точные значения констант СТС, но, к сожалению, в жидкой фазе при комнатной температуре первичные радикалы характеризуются слишком малыми временами жизни. Таким образом, из анализа СТС трудно получить однозначную информацию относительно места локализации неспаренного электрона.

Кроме того, в реальных условиях при химическом поражении (Н, ОН и др.) константы скоростей взаимодействия реагентов с разными С—Н связями не сильно отличаются друг от друга, и спектры ЭПР соответствуют сумме нескольких сигналов в разных количествах. Поэтому идентификация мест поражения, оценки соотношения концентраций радикалов  $R_n$  ( $n=1-6$ ) для каждого углевода методом ЭПР вряд ли приведет без применения каких-либо новых приемов к удовлетворительным результатам, тем более что для ряда молекул углеводородов структура не всегда точно известна (влияние влаги, твердый раствор, различные конфигурации: циклическая, линейная и т. д.).



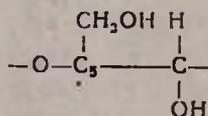
Итак, на основании совокупности экспериментальных данных, полученных к настоящему времени при  $\gamma$ -облучении (77°K) моно- и поликристаллов, бомбардировке атомами водорода сухих препаратов и в реакциях H в сернокислых растворах [28, 87—92], а также при радиоллизе замороженных водных растворов [25, 55, 57, 58] можно утверждать, что в углеводах в основном идентифицированы два типа первичных радикалов. Первый из них (тип I) характеризуется спектром ЭПР из двух компонент СТС с  $\Delta H = 22 \div 28$  Гс, второй (тип II) — спектром ЭПР из трех компонент СТС с  $\Delta H = 29 \div 34$  Гс.

Концентрация радикалов I в глюкозе, как правило, преобладает. Согласно [8, 28, 88], в структуре глюкозы, величина расщепления  $A(H) > 18$  Гс может быть обусловлена радикалом, неспаренный электрон которого взаимодействует только с  $\beta$ -протонами. В соответствии с этим для радикала I можно ожидать следующую структуру:



где  $\rho_a = 0,66 \div 0,71$  и, согласно [8], из  $A(H_\beta) = \rho_a \cdot Q_\beta \cos^2 \theta$  имеем  $\theta = 35 \div 43^\circ$ . Это значение  $\theta$  соответствует конформационному углу в моносахаридах, и можно полагать, что в радикале I неспаренный электрон локализован на  $C_1$  [28].

Относительная концентрация радикала II, как правило, меньше, чем радикала I, при облучении сухих препаратов, и соизмерима с I при бомбардировке декстрозы атомами водорода. В радикале II неспаренный электрон взаимодействует с двумя эквивалентными  $\beta$ -протонами. В структуре глюкозы этому случаю может соответствовать локализация неспаренного электрона на фрагментах (I) ( $n=2-4$ ) и



Удовлетворительное соответствие углов  $\theta$  с реальной конфигурацией циклической молекулы получено при локализации неспаренного электрона у  $C_3$  и  $C_5$  [28].

Помимо радикалов I и II, при  $\gamma$ -облучении обезвоженных образцов замороженных растворов и воздействии атомов водорода в небольших количествах обнаружены и другие типы свободных радикалов, однако идентификация их на фоне результирующего спектра ЭПР затруднительна. Их концентрации в несколько раз меньше содержания радикалов I и II.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. К. Кочетков, Л. И. Кудряшов, М. А. Членов, Радикационная химия углеводов, Изд. «Наука», М., 1978.
2. Н. М. McConnell, J. Strathdee, Mol. Phys., 2, 129 (1959).
3. Н. М. McConnell, R. Robertson, J. Phys. Chem., 61, 1018 (1957).

4. C. Heller, H. M. McConnell, J. Chem. Phys., 32, 1535 (1960).
5. E. W. Stone, A. H. Maki, J. Chem. Phys., 37, 1326 (1962).
6. H. Fischer, Z. Naturf., 19A, 866 (1964).
7. R. W. Fessenden, R. M. Schuler, J. Chem. Phys., 39, 2147 (1963).
8. П. Ю. Бутягин, А. М. Дубинская, В. А. Радциг, Усп. 38, 593 (1969).
9. H. Ueda, J. Phys. Chem., 67, 966 (1963).
10. J. Hutterman, A. Müller, Rad. Res., 38, 248 (1969).
11. C. Alexander, Jr., C. E. Franklin, J. Chem. Phys., 54, 1909 (1971).
12. H. Ueda, J. Phys. Chem., 67, 2185 (1963).
13. A. Graslund, G. Löfroth, Acta Chem. Scand., 29B, 475 (1975).
14. H. Ueda, Z. Kurl, S. Shida, J. Chem. Phys., 35, 2145 (1961).
15. H. Shields, P. Hamrik, J. Chem. Phys., 37, 202 (1962).
16. G. Lomaglio, Compt. Rend. Acad. Sci., 264A, 1637 (1967).
17. С. И. Гольдин, А. А. Невко, Н. Т. Бондаренко, С. В. Маркевич, В. А. Шарпатый, ДАН СССР, 228, 389 (1976).
18. М. П. Вотинков, М. А. Хенох, Е. А. Кузичева, В. Ф. Евдокимов, В. В. Антуфьев Тр. 11 Всесоюзн. совещ. по рад. химии, Изд. АН СССР, М, 1962, стр. 335.
19. С. И. Гольдин, С. В. Маркевич, Вестн. АН Белорус. ССР, сер. хим., 1970, 47.
20. С. И. Гольдин, В. А. Шарпатый, С. В. Маркевич, ДАН СССР, 201, 133 (1971).
21. И. В. Никитин, И. В. Мирошниченко, Л. И. Кудряшов, М. Е. Дяткина, ДАН СССР, 204, 387 (1972).
22. И. В. Никитин, И. В. Мирошниченко, Л. И. Кудряшов, М. Е. Дяткина, Н. К. Кочетков, ДАН СССР, 206, 880 (1972).
23. А. С. Климентов, Канд. дисс., ЛТИ, Л., 1973.
24. И. В. Никитин, И. В. Мирошниченко, Л. И. Кудряшов, М. Е. Дяткина, Н. К. Кочетков, ДАН СССР, 207, 356 (1972).
25. М. Т. Наджимиддинова, В. А. Шарпатый, ДАН СССР, 180, 909 (1968).
26. И. В. Никитин, В. А. Шарпатый, Л. И. Кудряшов, Н. К. Кочетков, Н. М. Эмануэль, ДАН СССР, 190, 635 (1970).
27. J. N. Hehak, K. Adams, R. Blinc, J. Chem. Phys., 42, 2388 (1965).
28. Г. В. Абагян, А. С. Апресян, А. М. Дубинская, ЖФХ, 50, 28 (1976).
29. G. A. Jeffrey, H. C. Kim, Carbohydrate Res., 14, 207 (1970).
30. С. И. Гольдин, С. В. Маркевич, А. В. Моргуленко, Ф. Н. Капуцкий, Вестн. АН Белорус. ССР, сер. хим., 1976, 29.
31. Д. С. Хамидов, И. А. Азизов, В. К. Милинчук, Уз. хим. ж., № 1, 39 (1970).
32. R. E. Florin, L. A. Wall, J. Pol. Sci., 1A, 1163 (1963).
33. Б. Г. Ершов, А. С. Климентов, ВМС, 19A, 808 (1977).
34. Д. С. Хамидов, И. А. Азизов, В. К. Милинчук, Х. У. Усманов, ВМС, 14A, 838 (1972).
35. P. O. Kinell, A. Lund, T. Vånngard, Arkiv. för Kemi, 23, 193 (1965).
36. Д. С. Хамидов, И. А. Азизов, В. К. Милинчук, Х. У. Усманов, ДАН Уз. ССР, № 11, 33 (1970).
37. U. Deffner, H. Paretzke, Rad. Res., 49, 272 (1972).
38. P. J. Vaughn, O. Hinojosa, J. C. Arthur Jr., J. Appl. Pol. Sci., 11, 1139 (1967).
39. J. C. Arthur Jr., T. Mares, O. Hinojosa, Textile Res. J., 36, 630 (1966).
40. G. S. Park, J. C. Ward, Nature, 202, 389 (1964).
41. H. Hatakeyama, J. Nako, Cellulose Chem. and Techn., 4, 281 (1970).
42. A. U. Ahmed, W. H. Rapson, J. Pol. Sci., 10A-1, 1945 (1972).
43. В. Н. Макагун, А. К. Потапович, И. Н. Ермоленко, ВМС, 5, 467 (1963).
44. J. C. Arthur Jr., O. Hinojosa, V. W. Tripp, J. Appl. Pol. Sci., 13, 1497 (1969).
45. R. J. Abraham, D. H. Whiffen, Trans. Far. Soc., 54, 1291 (1958).
46. С. И. Гольдин, С. В. Маркевич, Химия высоких энергий, 5, 463 (1971).
47. V. R. Blinc, D. Samec, Die Stärke, 15, 245 (1963).
48. P. O. Kinell, K. Granath, T. Vånngard, Arkiv För Fysik, 13, 272 (1958).
49. Г. В. Абагян, Ю. Н. Крутова, И. Н. Путилова, П. Ю. Бутягин, Биофиз. 12, 820 (1967).
50. Г. В. Абагян, Канд. дисс., ИХФ АН СССР, М., 1965.
51. T. Urbanski, Nature, 216, 577 (1967).
52. F. J. Adrian, E. Z. Cochran, V. A. Bowers, J. Chem. Phys., 36, 1661 (1962).

53. В. А. Шарпатый, С. И. Гольдин, Изв. АН СССР, сер. хим. 1971, 1367.
54. Н. М. Эмануэль, В. А. Шарпатый, М. Т. Наджимиддинова, Л. И. Кудряшов, С. М. Яровая, Н. К. Кочетков, ДАН СССР, 177, 1142 (1967).
55. И. В. Никитин, И. В. Мирошниченко, Л. И. Кудряшов, М. Е. Дяткина, Н. К. Кочетков, ДАН СССР, 207, 1125 (1972).
56. И. В. Никитин, Л. И. Кудряшов, И. В. Мирошниченко, Н. К. Кочетков, ДАН СССР, 207, 871 (1972).
57. P. J. Vaugh, K. Kershaw, G. O. Phillips, J. Chem. Soc., B 1970, 1492.
58. J. D. Zimbrik, L. S. Myers, J. Chem. Phys., 54, 2899 (1971).
59. P. J. Vaugh, K. Kershaw, G. O. Phillips, Nature, 221, 1138 (1969).
60. J. Bardsley, P. J. Vaugh, G. O. Phillips, J. Chem. Soc. Perkin Trans., 2, N 6, 614 (1975).
61. W. R. Elliott, Sci., 157, 558 (1967).
62. В. А. Шарпатый, М. Н. Султанходжаева, ДАН СССР, 208, 1157 (1973).
63. Н. К. Кочетков, Л. И. Кудряшов, М. А. Членов, В. А. Шарпатый, М. Т. Наджимиддинова, И. В. Никитин, Н. М. Эмануэль, ДАН СССР, 183, 376 (1968).
64. М. А. Наджафова, В. А. Шарпатый, Н. М. Эмануэль, ДАН СССР, 202, 128 (1972).
65. Л. И. Кудряшов, С. М. Яровая, Э. И. Борцова, В. А. Шарпатый, ЖОХ, 41, 2298 (1971).
66. L. Kevan, in "Radiation Chemistry of Aqueous System", N. Y., 1968, p. 21.
67. Б. Г. Ершов, А. К. Пикаев, Rad. Res. Rev., 2, 1 (1969).
68. H. Hase, L. Kevan, J. Phys. Chem., 73, 290 (1969).
69. И. Е. Макаров, Б. Г. Ершов, А. К. Пикаев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 447.
70. А. F. Kip, C. Kittel, R. A. Levy, A. M. Portis, Phys. Rev., 91, 1066 (1953).
71. Б. Г. Ершов, О. Я. Гринберг, Я. С. Лебедев, ЖСХ, 9, 964 (1968).
72. G. O. Phillips, N. W. Worthington, Rad. Res., 43, 34 (1970).
73. G. O. Phillips, W. Griffiths, J. V. Davies, J. Chem. Soc., B 1966, 194.
74. C. von Sonntag, E. Thoms, Z. Naturf., 25B, 1405 (1970).
75. Г. В. Абагян, П. Ю. Бутягин, Биофиз., 14, 785 (1969).
76. G. V. Abagian, P. Yu. Butyagin, Studia Biophysica, 15, 16, 291 (1969).
77. Г. В. Абагян, Биол. ж. Армении, 31, 732 (1978).
78. Л. П. Каюшин, К. М. Львов, М. К. Пулатова, Исследование парамагнитных центров облученных белков, Изд. «Наука», М., 1970, стр. 11.
79. M. Dizdareglu, H. Scherz, C. von Sonntag, Z. Naturf., 27B, 29 (1972).
80. Л. И. Кудряшов, в сб. «Современные проблемы радиобиологии», 3, 68 (1972).
81. Н. К. Кочетков, Л. И. Кудряшов, М. А. Членов, ЖОХ, 38, (С), 79 (1968).
82. G. O. Phillips, W. G. Filby, J. S. Moore, J. V. Davies, Carbohydrate Res. 18, 83 (1971).
83. H. Scherz, Rad. Res., 43, 12 (1970).
84. G. O. Phillips, Rad. Res., 18, 445 (1963).
85. В. А. Шарпатый, Ю. Молин, ЖФХ, 35, 1465 (1965).
86. Л. И. Кудряшов, С. В. Вознесенская, Т. Я. Ливертовская, В. А. Шарпатый, Н. В. Закатова, ЖОХ, 40, 1381 (1970).
87. G. V. Abagian, A. S. Apreslan, Studia Biophysica, 53, 95 (1975).
88. Г. В. Абагян, А. С. Апресян, Арм. хим. ж., 29, 749 (1976).
89. Г. В. Абагян, А. С. Апресян, Арм. хим. ж., 29, 144 (1976).
90. G. V. Abagian, A. S. Apreslan, Studia Biophysica, 64, 217 (1977).
91. G. V. Abagian, A. S. Apreslan, Studia Biophysica, 77, 85 (1979).
92. Г. В. Абагян, А. С. Апресян, Арм. хим. ж., 32, 850 (1979).
93. А. М. Дубинский, Н. Н. Юсубов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 1484.
94. Н. Н. Юсубов, Канд. дисс., ИХФ АН СССР, М., 1976.
95. Б. Н. Шелимов, Н. Н. Бубнов, Н. В. Фок, ДАН СССР, 134, 145 (1960).
96. Н. Н. Бажин, Н. М. Лихачева, Н. Н. Бубнов, В. В. Воеводский, Кн. и кат., 6, 1105 (1965).
97. A. Ehrenberg, L. Ehrenberg, G. Lofroth, Riso Report, 16, 25 (1960).
98. N. U. Ahmed, P. J. Vaugh, G. O. Phillips, J. Chem. Soc., Perkin Trans., 2, 1305 (1972).