

of which free iodine is evolved from the LiI layer forming free active centres of lithium. An intensive peracetic acid decomposition takes place on these centres along with the formation of a lithium acetate thin layer which stabilizes the surface leading to reproducible results.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. N. Pease, J. Am. Chem. Soc., 55, 2753 (1933).
2. Э. А. Оганесян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 21, 406 (1973).
3. D. J. Bell, G. Skirrow, C. F. Tipper, Combust. Flame, 12, 557 (1968).
4. Г. К. Арцруни, М. А. Бейбутиян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 30, 203 (1977).
5. А. Б. Налбандян, Г. К. Арцруни, М. А. Бейбутиян, Тр. IV Междун. конф. по гетер. катализу, Болгария, 1979, стр. 373.
6. A. B. Nalbanyan, G. K. Artsruni, M. A. Beybutyan, Oxid. Commun., 1, 39 (1979).
7. Г. К. Арцруни, М. А. Бейбутиян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 36, 3 (1981).
8. Э. А. Оганесян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, Кин. и кат., 17, 165 (1976).
9. Е. Г. Гарибян, Канд. дисс., Изд. АН Арм. ССР, Инст. хим. физ., 1983, стр. 85.

Армянский химический журнал, т. 37, № 5, стр. 281—286 (1984 г.)

УДК 53.082.7 : 547.024—458

АНАЛИЗ СПЕКТРА ЭПР ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДЕКСТРАНА С АТОМАМИ ДЕЙТЕРИЯ В ЗАМОРОЖЕННЫХ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Г. В. АБАГЯН и А. С. АПРЕСЯН

Институт физических исследований АН Армянской ССР, Аштарак

Поступило 14 IV 1983

С помощью ЭВМ проанализирован спектр ЭПР продуктов взаимодействия декстрана с атомами дейтерия в замороженных растворах серной кислоты. Идентифицировано несколько типов свободных радикалов, образующихся в результате протекания при 120 К процессов дегидратации и распада первичных радикалов.

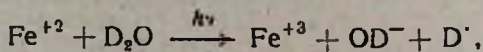
Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылки 14.

Несмотря на большое число работ, выполненных методом ЭПР [1—4] по исследованию парамагнитных центров, возникающих при радиолизе декстрана, механизм его радиационного поражения не установлен. Объясняется это как сложностью самого объекта исследования, так и спектров ЭПР, соответствующих сумме нескольких сигналов от различных типов парамагнитных центров. В предыдущей публикации [5] методом анализа конформаций были исследованы спектры ЭПР свободных радикалов, образующихся при взаимодействии атомов водорода с декстраном и другими полисахаридами. В настоящей работе проведено более детальное исследование лучше разрушенного, чем в случае взаимодействия с атомами водорода, спектра ЭПР продуктов взаимодействия декстрана с атомами дейтерия в растворе серной кислоты (120 К). Необходимость постановки данной работы обусловлена ролью, которую играют в организме биополимеры, в частности, декстран [6].

Методика эксперимента

Исследованы коммерческие препараты декстрана фирмы «Сіесн» (Польша) с молекулярным весом 40000 и 110000, без дополнительной очистки.

Взаимодействие с атомами дейтерия осуществляли по методике, предложенной в работе [7]. Источником атомов дейтерия в замороженных растворах серной кислоты (77 К) являлась фотохимическая реакция



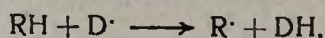
характеризующаяся большим квантовым выходом. Атомы дейтерия в данной матрице устойчивы при 77 К. Диффузия становится возможной при 100 К, а при 120 К и выше идет бурная реакция атомов дейтерия с растворенным веществом. Применяли 5,6М раствор D_2SO_4 . Концентрация исследуемого вещества в растворе составляла 1—2%. Более подробно эта методика приведена в [5].

Спектры ЭПР регистрировали радиоспектрометром РЭ-1306, 3 см диапазона при 77 К. Термоотжиг растворов проводили в термостатирующих смесях; выдержка при каждой температуре 10 мин.

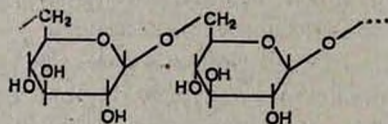
Результаты эксперимента и обсуждение

Спектр ЭПР продуктов взаимодействия атомов дейтерия с декстраном и его превращения при термоотжиге образца приведены на рис. 1. Исходный спектр—результат взаимодействия с атомами дейтерия при 120 К, почти симметричный, состоит из семи компонент сверхтонкой структуры (СТС). Термоотжиг, а также регистрация спектра при различных мощностях СВЧ показали, что исходный спектр соответствует сумме спектров ЭПР от нескольких различных типов парамагнитных центров.

Взаимодействие атомов дейтерия с декстраном (RH) согласно реакции



сопровождается разрывом С—Н связей. Исходя из возможных путей реакции атома D с молекулой декстрана



можно предположить, что наиболее вероятно образование радикалов, в которых неспаренный электрон взаимодействует с одним β -протоном, с одним α -протоном, с двумя эквивалентными β -протонами, с двумя неэквивалентными β -протонами, с одним α -протоном и одним β -протоном. Этим радикалам могут соответствовать дублетный спектр ЭПР, триплет с соотношением интенсивностей 1:2:1 или квадруплет 1:1:1:1 с различными параметрами расщепления.

Нами были рассмотрены все возможные сочетания из вышеуказанных спектров, которые в сумме дают спектр, состоящий из семи компонент СТС с общей шириной в 6,4 мТ. Во всех сочетаниях в качестве объяснительных компонент рассматривали квадруплет 1 : 1 : 1 : 1, крайние компоненты которого отчетливо проявляются в исходном спектре, и дублет — конечный результат термоотжига (рис. 1).

Дальнейшая расшифровка спектра заключалась в сопоставлении экспериментального спектра с теоретически рассчитанным. Анализ крайней высокополевой разрешенной компоненты экспериментального спектра показал, что первая производная линии поглощения хорошо аппроксимируется уравнением формы линии Лоренца с $\Delta H \sim 1,0$ мТ [8]. После этого с помощью ЭВМ, задавая интенсивность, ширину и форму индивидуальной линии, рассчитывали теоретический спектр в виде суперпозиции отдельных линий СТС. Путем варьирования параметров расщепления СТС, а также интенсивностей отдельных компонент находились значения, наиболее соответствующие экспериментальному спектру ЭПР.

Хорошее совпадение с экспериментальным спектром ЭПР получилось для случая, соответствующего сумме квадруплета, триплета, дублета и одиночной линии со спектральными характеристиками, приведенными в таблице. Спектр этот (одна половина) показан на рис. 2. Остальные варианты удовлетворительного совпадения с экспериментом не дали. Изменяя интенсивность отдельных линий исходного (теоретического) спектра, можно получить хорошее совпадение со всеми спектрами ЭПР, регистрируемыми при превращениях экспериментального спектра во время термоотжига. Например, на рис. 3 приведен теоретически рассчитанный спектр, который дает хорошее совпадение со спектром, полученным после повышения температуры образца до 148 К (рис. 1 с). Тем самым для каждого отдельного случая возможно оценить вклад спектра, соответствующего данному типу радикала, в суммарный. Относительная устойчивость различных типов радикалов при повышении температуры образца приведена на рис. 4.

Радикалы типа I со спектром ЭПР в 6,4 мТ могут возникать в случае взаимодействия неспаренного электрона с двумя неэквивалентными β -протонами или же с одним α - и одним β -протоном. В данном случае, скорее всего, реализуется второй вариант, т. к. анизотропия низкополевой линии в спектре ЭПР (рис. 1а), согласно [9], указывает на наличие

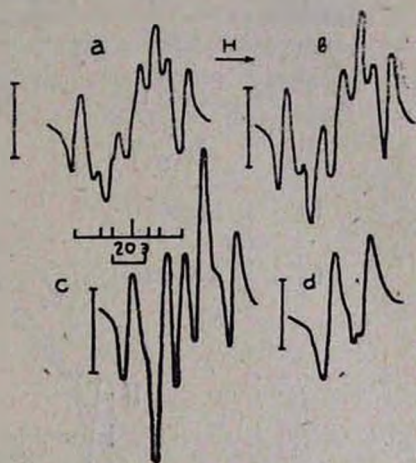


Рис. 1. Спектр ЭПР продуктов взаимодействия атомов дейтерия с декстраном при 120 К (а) и его превращения при повышении температуры до 138 — б, 148 — с, 158 — д. Слева от спектров — интенсивность линии эталона.

Таблица

Характеристики спектров ЭПР радикалов, идентифицированных в продуктах взаимодействия декстрана с атомами дейтерия при 120 К

Тип радикала	СТС	$\Delta H, \text{ мТ} \pm 0,1$ расщепление	g -фактор $\Delta g = 0,0002$	Вклад в суммарный спектр, %
I	квадруплет 1:1:1:1	$\Delta H_1 = 1,9$ $\Delta H_2 = 4,4$	2,0032	36
II	триплет 1:2:1	1,71	2,0021	26
III	дублет 1:1	1,8	2,0025	18
IV	синглет	1,0	2,0018	20

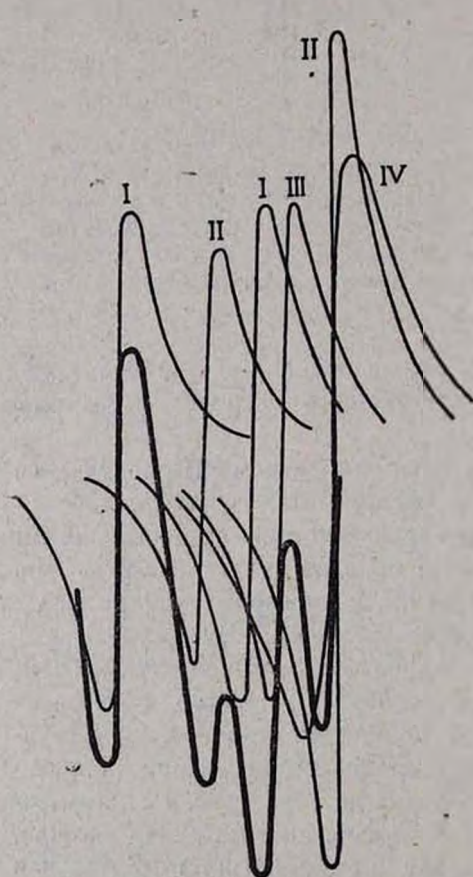


Рис. 2. Теоретический спектр (жирная линия) — результат сложения отдельных линий СТС (нежирные линии), соответствующих радикалам с характеристиками, приведенными в таблице.

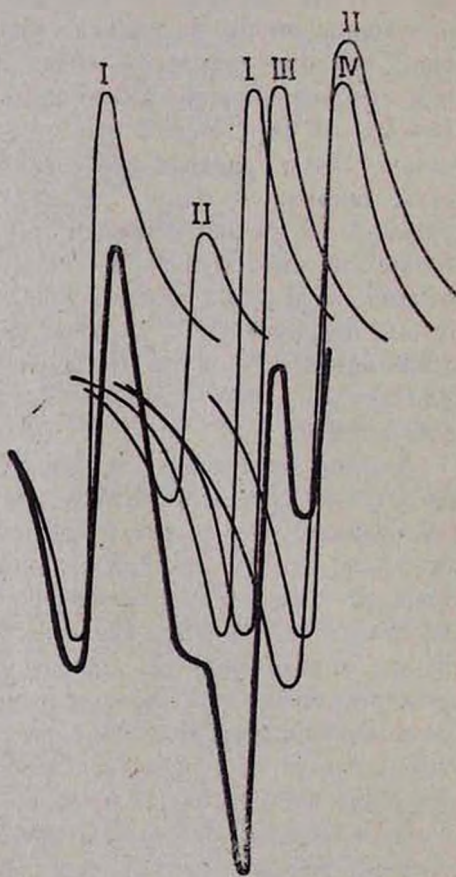


Рис. 3. Теоретический спектр (жирная линия) — результат сложения отдельных линий СТС (нежирные линии). Относительная интенсивность линий, соответствующих радикалу типа II, уменьшена.

α -протона в структуре радикала. Более того, по своим спектральным характеристикам этот радикал близок к радикалам дегидратации, наблюдаемым в углеводах [10, 11]. Не исключено, что в условиях эксперимента даже при 120 К возможны вторичные процессы дегидратации и распада. Вторичные процессы дегидратации при взаимодействии атомов водорода с этиленгликолем (90°К) в аналогичных экспериментальных условиях наблюдали в [12]. Согласно [13, 14], дегидратацией также объясняется образование радикала типа III с $\Delta H = 1,8 \pm 0,1$ мТ.

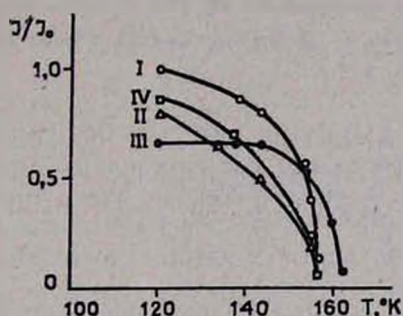
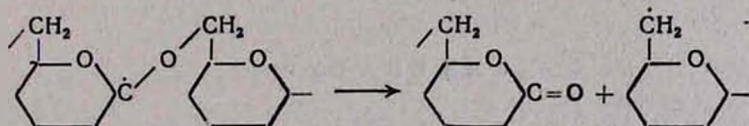


Рис. 2. Изменение относительных интенсивностей в спектрах ЭПР; соответствующих различным типам радикалов.

Распад первичного радикала по схеме



с последующей локализацией неспаренного электрона на фрагменте $\text{---CH}_2\text{---}$ — наиболее вероятный путь образования радикала, соответствующего спектру ЭПР, типа II.

Радикалы, соответствующие синглетному спектру ЭПР, можно причислить как к первичным, возникающим в результате разрыва гликозидных связей, так и ко вторичным продуктам окисления. К сожалению, данных, позволяющих однозначно идентифицировать их, пока не имеется.

Таким образом, в продуктах взаимодействия атомов дейтерия с декстраном при 120 К зарегистрированы, в основном, вторичные свободные радикалы, возникающие в результате реакции распада и дегидратации первичных α -гидроксильных радикалов.

Объясняется это тем, что у атомов дейтерия, возникающих в результате фотолиза при 77 К, отсутствует подвижность, и для размораживания диффузии необходимо повышение температуры до 120 К и выше, при котором не только атомы дейтерия реагируют с достаточной скоростью с растворенными молекулами, но и частично распадаются и дегидратируются возникающие α -гидроксильные радикалы.

ՍԱՌԵՑՎԱԾ ԾԵՄԲԱԹՔՎԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ԴԵԿԱՏՐԱՆԻ ՀԵՏ
ԴԵՅՏՆԵՐՈՒՄԻ ԱՏՈՄՆԵՐԻ ՓՈԽԱՋԴԵՑՈՒԹՅԱՄԲ ՍՏԱՑՎԱԾ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԷՊԻ ՍՊԵԿՏՐԻ ՎԵՐԼՈՒԾՈՒԹՅՈՒՆԸ

Հ. Վ. ԱԲԱԳՅԱՆ և Ա. Ս. ԱՊՐԵՍՅԱՆ

ԷՄՐ-ի միջոցով վերլուծված է սառեցված ծծմբաթթվի լուծույթներում
դեկստրանի հետ դեյտերիումի ատոմների փոխազդեցությամբ ստացված միա-
ցությունների էՊՈ սպեկտրը: Իդենտիֆիկացված են ազատ ռադիկալների մի
քանի տեսակներ, որոնք առաջանում են 120 K-ում տեղի ունեցող առաջնային
ռադիկալների քայքայման և դեհիդրատացման հետևանքով:

ESR SPECTRUM ANALYSIS OF THE PRODUCTS RESULTING
FROM THE INTERACTION OF DEXTRANE WITH DEUTERIUM
ATOMS IN FROZEN SOLUTIONS OF SULPHURIC ACID

G. V. ABAGIAN and A. S. APRESSIAN

An ESR spectrum analysis of the products resulting from the inter-
action of dextrane with deuterium atoms in frozen solutions of sulphuric
acid has been performed by electronic computers. Several types of free
radicals originated due to dehydration and decay processes of the pri-
mary radicals at 120° K have been identified.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. P.-O. Kinell, A. Lund, T. Vanngard, ARKIV FÖR KEMI, 23, № 18, 193 (1965).
2. С. И. Гольдин, В. А. Шарпатый, С. В. Маркевич, ДАН СССР, 201, 133 (1971).
3. В. А. Шарпатый, С. И. Гольдин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 1367.
4. К. А. Коротченко, М. А. Наджафова, В. А. Шарпатый, Радиобиол., 18, 661 (1978).
5. Г. В. Абагян, А. С. Апресян, Арм. хим. ж., 32, 850 (1979).
6. И. Р. Петров, А. Н. Филатов, Плазмозамещающие растворы, Медгиз, Л., 1963.
7. Б. Н. Шалимов, Н. Н. Бубнов, Н. В. Фок, В. В. Воеводский, ДАН СССР, 134, 145 (1960).
8. Л. А. Блюменфельд, В. В. Воеводский, А. Г. Семенов, Применение электронного парамагнитного резонанса в химии, Изд. СО АН СССР, Новосибирск, 1962.
9. R. Lefebvre, J. Maruani, J. Chem. Phys., 42, 1480 (1965).
10. A. Graslund, G. Löfroth, Acta Chem. Scand., 29B, 475 (1975).
11. И. В. Никитин, И. В. Мирошников, Л. И. Кудряшов, М. Е. Дяткина, Н. К. Кочетков, ДАН СССР, 208, 880 (1972).
12. Н. М. Бажин, Э. В. Кузнецов, Н. Н. Бубнов, В. В. Воеводский, Кин. и кат., 7, 732 (1966).
13. L. Steller, C. von Sonntag, D. Schulte-Frohlinde, Int. J. Radiat. Biol., 29, 255 (1976).
14. M. Dizdaroglu, D. Henneberg, K. Neuwald, G. Schomburg, C. von Sonntag, Z. Naturf. Teil B, 32, 213 (1977).