

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ В γ -ОБЛУЧЕННОЙ β -D-ГЛЮКОЗЕ МЕТОДОМ ЭПР

Г. В. АБАГЯН

Институт физических исследований АН Армянской ССР, Аштарак

Поступило 5 V 1983

Методом ЭПР исследована структура парамагнитных центров в γ -облученной при 77 К β -глюкозе в широком интервале температур—77—420 К. Идентифицировано несколько типов свободных радикалов.

Рис. 4, табл. 1, библиографических ссылок 10.

Несмотря на большой интерес к исследованию свободно-радикальных состояний, возникающих при радиолизе углеводов, природа радиационных парамагнитных центров в β -глюкозе к настоящему времени мало изучена [1, 2]. Известно лишь, что природа свободных радикалов, образующихся при 300 К в образцах α - и β -глюкозы, различна [1].

В данной работе проведено детальное исследование спектров ЭПР парамагнитных центров γ -облученной при 77 К β -глюкозы в широком интервале температур—77—420 К.

Методика эксперимента

β -Глюкозу получали по методике, предложенной в [3], из коммерческого препарата безводной α -глюкозы, удельное вращение водного раствора которого равнялось $+106^\circ$ (α -форма). Удельное вращение водного раствора вещества, полученного по этой методике, составило $+34^\circ$, что соответствует содержанию в растворе β -формы не менее 80%.

Перед облучением проводили тщательное обезвоживание препарата в условиях вакуума (10^{-3} тор). Облучали γ от Co^{60} интегральной дозой 4 Mrad при 77 и 300 К. Термоотжиг образца проводили в термостатирующих смесях, выдержка при каждой температуре 10 мин. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре РЭ-1306 3 см диапазона при 77 и 300 К, а также на радиоспектрометре РЭ-1308 8 мм диапазона при 300 К. В качестве эталона ширины использовали поликристаллический образец парамагнитных ионов Mn^{2+} в кубической решетке MgO , спектр ЭПР которого состоит из шести компонент сверхтонкой структуры с шириной отдельной компоненты около 0,2 мТ и расстоянием между третьей и четвертой компонентами СТС—8,74 мТ. g-Фактор центра секстета 2,0071.

Результаты эксперимента

Спектр ЭПР γ -облученной при 77 К обезвоженной β -глюкозы и его дальнейшие превращения в зависимости от температуры приведены на рис. 1. При 77 К в спектре можно выделить линии квадруплета с отно-

шением интенсивностей 1:1:1:1, более отчетливо проявляющиеся при размораживании (рис. 1 б, в), и дублета, характерного для α -глюкозы (рис. 4 а). Возможно, при 77 К в спектр вносит вклад также одиночная линия, соответствующая радикалу R_5 .

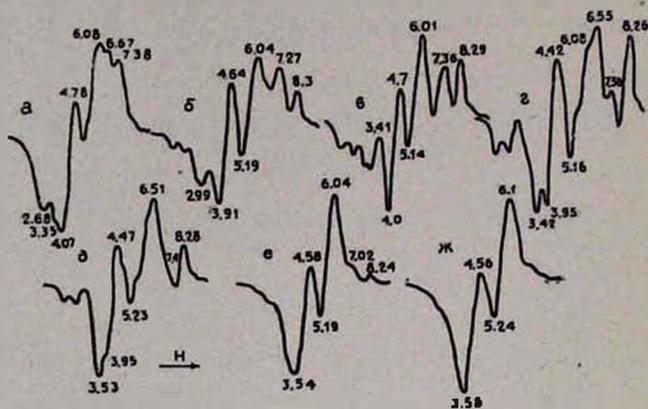


Рис. 1. Спектр γ -облученной при 77 К обезвоженной β -D-глюкозы (а) и его превращения: б — при 173, в — 238, г — 257, д — 273, е — 323, ж — 353 К.

При повышении температуры до 138 К вид спектра и суммарная интенсивность почти не меняются. При 138 К интегральная интенсивность спектра падает (рис. 2), и наблюдается перестройка линий СТС. Для того, чтобы следить за перестройкой, пики соответствующих линий СТС отмечены цифрами, указывающими расстояние в мТ от третьей линии стандарта Mn^{2+} . В интервале 138—238 К интегральная интенсивность спектра мало меняется. Начиная с 138 К линии, соответствующие дублету ($\Delta H_p = 2,3$ мТ), R_1 постепенно исчезают и в спектре одновременно возникают линии, соответствующие квадруплету с отношением интенсивностей 1:1:1:1 (крайние компоненты в спектре, рис. 1 б, в, г, д). Эта перестройка полностью завершается при 238 К (рис. 3). Спектр ЭПР при этой температуре (рис. 1 в) состоит из суммы двух квадруплетов с соотношением интенсивностей 1:1:1:1, с различными расщеплениями компонент СТС. Дальнейший термоотжиг образца сопровождается еще одной перестройкой в спектре: в интервале 238—293 К исчезают линии квадруплета, соответствующие радикалу R_2 , и одновременно возникают линии, соответствующие радикалу R_4 —дублет с $\Delta H_p = 1,6$ мТ. Дальнейшее повышение температуры сопровождается падением суммарной интенсивности в спектре и уменьшением интенсивностей линий, соответствующих радикалу R_3 (рис. 3). При 330 К спектр состоит, в основном, из дублета, линии которого наблюдаются в спектре вплоть до температуры плавления образца (420 К). Спектр этого радикала, зарегистрированный на радиоспектрометре 8 мм диапазона при 300 К, приведен на рис. 4 в. Изменения относительных концентраций, соответствующих различным радикалам, при повышении температуры образца даны на рис. 3.

Спектры ЭПР β -глюкозы, γ -облученной при 300 К (рис. 3 б) и при 77 К с последующим термоотжигом до 300 К, идентичны. Спектраль-

ные характеристики идентифицированных радикалов приведены в таблице.

Обсуждение результатов

Спектры ЭПР облученных при 77 К сухих препаратов α - и β -глюкозы различны (рис. 4а и 1а). Радиационное поражение α -глюкозы селективно и в спектре ЭПР преобладает дублетный сигнал с расстоянием между компонентами 2,3 мТ (рис. 4 а), которому, согласно нашим данным [4] и данным других авторов [5], соответствует радикал R_1 с локализацией неспаренного электрона на С(1) атоме углерода. Это один из наиболее достоверно идентифицированных первичных радикалов в углеводах [6].

Таблица

Характеристики спектров ЭПР радикалов, идентифицированных в γ -облученной β -глюкозе

Радикалы, предполагаемое место локализации св. валентности	СТС	Расщепление ΔH , мТ $\pm 0,1$	g -фактор $\Delta g = \pm 0,0003$	Температурная область регистрации, °К
$R_1 (C_1)$	дублет 1:1	2,3	2,0036	77—239 $R_1 \rightarrow R_3$
$R_2 (C_2)$	квадруплет 1:1:1:1	$\Delta H_1=2,7$ $\Delta H_2=1,6$	2,0034	77—239 $R_2 \rightarrow R_4$
$R_3 (RO^\cdot)$ или $e_{ст}^-$	синглет	2,0	2,0049	77—160
$R_3 \left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}-\dot{\text{C}}-\text{C}- \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{H} \quad \text{OH} \end{array} \right)$	квадруплет 1:1:1:1	$\Delta H_1=3,8$ $\Delta H_2=1,7$	2,0042	138—350
$R_4 \left(\begin{array}{c} -\text{C}-\dot{\text{C}}- \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array} \right)$	дублет 1:1	1,6	2,0045	250—410

В β -глюкозе наряду с этим сигналом в спектр ЭПР существенный вклад (более 50%) вносят радикалы другой структуры (рис. 1а), т. е. поражение молекулы не столь селективно, как в случае α -глюкозы, и разрыв С(1)—Н связи сопровождается разрывом других связей.

При повышении температуры наблюдаются превращения и гибель свободных радикалов. Кривая изменения относительной концентрации радикалов показана на рис. 2. Небольшое падение концентрации радикалов, обычно сопровождающее перестройку их структуры с перемещением свободной валентности в пределах молекулы, наблюдается в интервале 138—293 К. В этом диапазоне начинается и завершается перестройка первичных радикалов, и выше 293 К их линии в спектре ЭПР уже не наблюдаются. В этом температурном интервале образуются свободные радикалы, характеризующиеся оравнительно широким спектром ЭПР с расстоянием между крайними компонентами 6,5 мТ. Низкополевая линия спектра анизотропна, что указывает на наличие α -протона в

структуре радикала [7] (рис. 1 б, в, г). Образующийся квадруплет с константами СТС $\Delta H_a = 1,7$ и $\Delta H_b = 3,8$ мТ соответствует радикалам дегидратации— $\text{CH}(\text{OH})\text{CHCO}$ —со свободной валентностью, локализованной на одном из трех атомов углерода: С(2), С(3) или С(4). Соответствующая кривая на рис. 3 отражает изменение концентрации этого радикала при повышении температуры. Дегидратация начинается при 138 К и достигает максимума при 239 К. Дальнейшее повышение температуры приводит к гибели радикала R_3 , которая завершается при 350К.

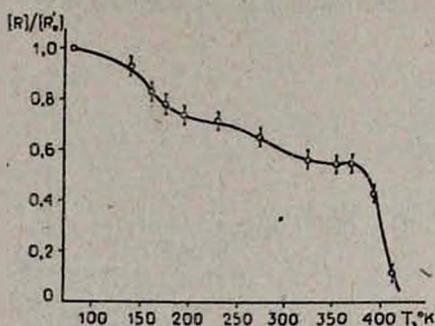


Рис. 2. Изменение относительной концентрации парамагнитных центров в γ -облученной при 77 К β -глюкозе.

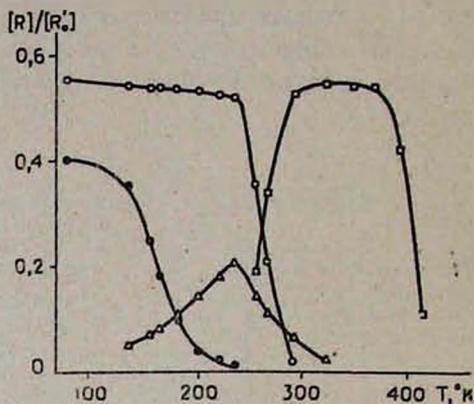
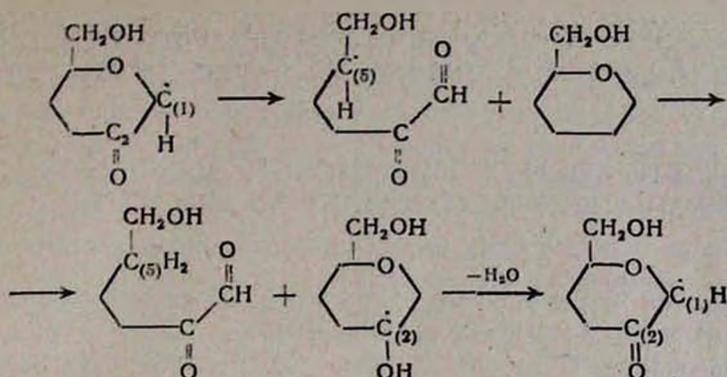


Рис. 3. Изменение относительных концентраций радикалов, идентифицированных в β -глюкозе при повышении температуры. Оценка проводилась по амплитудам соответствующих компонент спектра, умноженных на пересчетный коэффициент, вычисленный из кривой рис. 2. ● — R_1 , ○ — R_2 , △ — R_3 , □ — R_4 .

Спектр ЭПР радикалов, устойчивых в интервале 293—370 К, показан на рис. 4б. Спектр этих радикалов при регистрации на радиоспектрометре 8 м диапазона приведен на рис. 4в. Общая ширина этого спектра по сравнению со спектром, зарегистрированным на радиоспектрометре 3 см диапазона, не изменилась, но дублет на радиоспектрометре 8 м диапазона разрешен значительно хуже. Так как g -фактор близок к изотропному, то, согласно [8], наблюдаемое ухудшение разрешения указывает на соответствие этого спектра радикалу— COC_1HO —, образующемуся в результате дегидратации радикала— $\text{C}_2(\text{OH})\text{C}_1\text{H}(\text{OH})\text{O}$ —... Во всяком случае, это наименее активный в реакциях передачи атома водорода радикал. Гибель этих радикалов при 400К, как было установлено в специальной серии опытов, сопровождается выделением значительного количества воды, более 10 молекул на каждый погибший радикал $G_{\text{H}_2\text{O}} \approx 40$. Это указывает на развитие цепной реакции, в результате которой и происходит миграция свободной валентности.

Так как радикал— $\text{CO}-\text{C}_1\text{H}-\text{O}$ —малоактивен в реакциях передачи свободной валентности, то можно предполагать, что цепные превращения инициирует реакция распада.



Радикал C_5 поражает соседнюю молекулу, возникший радикал дегидратируется и т. д.

В α -глюкозе, где высока селективность поражения C_1 -H связи, а исходный радикал устойчив практически до 273K, гибель вторичных радикалов также происходит вблизи 40 K и, как в β -глюкозе, представляет собой цепную реакцию, сопровождающуюся выделением воды.

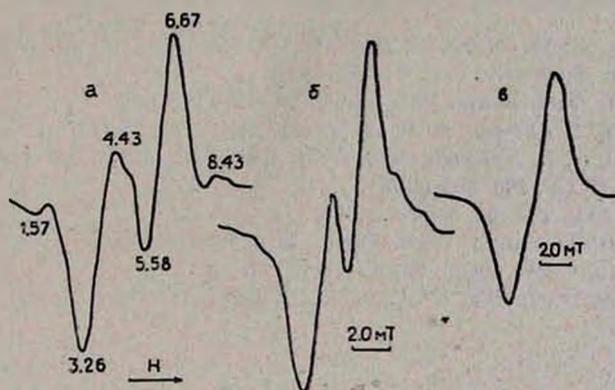


Рис. 4. Спектры ЭПР γ -облученных обезвоженных образцов α -глюкозы (а) и β -глюкозы (б, в): а — при 77, б, в — при 300 K. Спектр (в) — зарегистрирован на радиоспектрометре 8 мм диапазона.

Таким образом, различие в спектрах ЭПР облученных при 300 K α - и β -глюкозы объясняется разной структурой первичных свободных радикалов, которая, в свою очередь обусловлена, вероятно, различиями в электронной структуре пиранозных (α - и β -) моносахаридов в окрестности атома кислорода кольца и аномерного атома углерода [9].

ԴՆԱՌԱԳԱՅՔՎԱԾ β -D-ԳԼՅՈՒԿՈՉԱՅՈՒՄ ՊԱՐԱՄԱԴՆԵՏԻԿ ԿԵՆՏՐՈՆՆԵՐԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ ԷՊՈ ՄԵՐՈՂՈՎ

Հ. Վ. ԱՐԱՂՅԱՆ

Զերմաստիճանների լայն ինտերվալում 77—420 K էՊՈ մեթոդով հետազոտված է 77 K-ում γ -ճառագայթված գլյուկոզայի պարամագնետիկ կենտրոնների կառուցվածքը:

α -և β -գլյուկոզաների էՊՈ սպեկտրների տարբերությունը բացատրվում է առաջնային ազատ ռադիկալների կառուցվածքների տարբերությամբ, որը հա-

վանաբար պայմանավորված է α -և β -պիրանոզ մոնոսախարիդների ածխածնի անոմեր ատոմի շրջակայքում էլեկտրոնային կառուցվածքների տարբերություններով:

INVESTIGATION OF PARAMAGNETIC CENTERS IN γ -IRRADIATED β -D-GLUCOSE BY AN EPR METHOD

G. V. ABAGIAN

Investigation of the structure of paramagnetic centers produced during γ -irradiation of β -D-glucose has been carried out in a wide range of temperatures from 77 to 420 °K by an EPR method. Transformation and decay of free radicals have been observed as the temperature was raised. Radical decay at 400 °K was accompanied by a development of chain reactions, as a result of which migration of free valency occurred.

Several types of "primary" and "secondary" free radicals have been identified.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. Ehrenberg, L. Ehrenberg, G. Lofroth, Riso Report, n. 14. 25 (1960).
2. H. Neubacher, Biophysik, 6, n. 2, 161 (1969).
3. C. Hudson, J. Dale, J. Am. Chem. Soc., 39. 320 (1917),
4. Г. В. Абагян, А. С. Апресян, А. М. Дубинская, ЖФХ, 50, 28 (1976).
5. И. В. Никитин, И. В. Мирошниченко, Л. И. Кудряшов, М. Е. Дяткина, Н. К. Кочетков, ДАН СССР, 206, 880 (1972).
6. Г. В. Абагян, Арм. хим. ж., 35, 491 (1982).
7. R. Lefebvre, J. Mariani, J. Chem. Phys., 42, n. 5, 1480 (1965).
8. R. Lefebvre, J. Chem. Phys., 33, n. 6, 1826 (1960).
9. H. M. Berman, S. S. Chu, G. A. Jeffrey, Science, 157, 74 (1967).

Армянский химический журнал, т. 37, № 5, стр. 292—296 (1984 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.47+541.8 : 546.41

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРИДА ЦИНКА С КАРБОНАТОМ КАЛЬЦИЯ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Г. А. АРУТЮНЯН и Г. О. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 23 V 1983

Изучено взаимодействие хлорида цинка с карбонатом кальция в водной среде.

Установлены оптимальные условия процесса: соотношение $ZnCl_2 : CaCO_3 = 1 : 1,2$, концентрация иона цинка в растворе 48—50 г/л, температура 90°, продолжительность процесса 60 мин.

ИК спектроскопическим, рентгенографическим, кристаллооптическим, термографическим и химическим методами анализов подтверждено образование основного карбоната цинка состава $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$.

Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 8.