

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 5397196 : 547.458 : 53.082

ИЗУЧЕНИЕ γ -ОБЛУЧЕННОЙ α -ГЛЮКОЗЫ

Г. В. АБАГЯН

Институт физических исследований АН Армянской ССР, Аштарак

С. М. АТАШЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 13 I 1986

Методом ЭПР, а также путем определения вторичных продуктов радиационной деструкции в широком диапазоне температур (77—415 К) исследована γ -облученная при 300 и 77 К α -глюкоза. Предложена возможная схема развития ее радиационного поражения. Показано, что образование кислотных групп в 3—5 раз превышает радикальные выходы, на основании этого сделано предположение, что образование карбонильных групп обусловлено цепной реакцией с небольшой длиной цепи, инициированной радикалами распада.

Рис. 6, табл. 2, библиограф. ссылки 11.

Природа парамагнитных центров в γ -облученной α -глюкозе исследована в ряде работ [1—3], однако к настоящему времени механизм радиационной деградации глюкозы не установлен. Настоящая работа предпринята с целью выявления путей развития радиационного поражения в γ -облученной α -глюкозе. Для этого наряду с измерениями спектров ЭПР были определены радиационно-химические выходы (G) кислот—вторичных продуктов радиационной деградации глюкозы. Определение кислот в продуктах радиационной деградации глюкозы было проведено во многих работах [4—8]. Однако сопоставление литературных данных вызывает значительные затруднения, т. к. эксперименты выполнены с различными образцами (кристалличность, влагосодержание) в неидентичных условиях (доза и температура облучения). Во избежание этого в настоящей работе определение радиационно-химических выходов образования общего количества образующихся кислот проведено на одних и тех же образцах и в идентичных условиях.

Методика эксперимента

Исследованы коммерческие препараты поликристаллической безводной α -глюкозы, удельное вращение плоскости поляризации света водного раствора которого равнялось $+106^\circ$ (α -форма).

Перед облучением проводили тщательное обезвоживание препарата в вакууме (0,133 Па) при 390—410 К. Облучали γ -лучами от Co^{60} с интегральной дозой в пределах $5 \cdot 10^3$ — 10^5 Гр при 77 и 300 К. Мощность дозы меняли в пределах $2 \cdot 10^{14}$ — $2,5 \cdot 10^{16}$ эВ $\cdot$ г $^{-1}$ $\cdot$ с $^{-1}$. Термоотжиг вакуумированных образцов проводили в термостатируемых смесях с поддержкой при каждой температуре 10 мин. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре РЭ-1306. В качестве эталона ширины исполь-

зовали поликристаллический образец парамагнитных ионов Mn^{2+} в кубической решетке MgO [9]. Определение кислот в конечных продуктах γ -облученной глюкозы проводили титрованием 0,034 N растворами КОН и NaOH. Определение навески при количественных измерениях проводили на полумикровесах типа ВМ-20М.

Результаты эксперимента

На рис. 1 приведены спектры ЭПР обезвоженной α -глюкозы, облученной при 77 К в условиях вакуума дозами $5 \cdot 10^3$ и 10^5 Гр. Спектр образца, облученного минимальной дозой (рис. 1а), состоит из двух компонент СТС с расстоянием между ними $\sim 2,3$ мТ, при увеличении дозы облучения (рис. 1б) в спектре появляются новые линии. Судя по положению крайних компонент, общая ширина спектра $\Delta H = 5,5 - 6,0$ мТ. Этот спектр можно приписать либо триpletу с 1 : 2 : 1, либо квадруплету с 1 : 1 : 1 : 1. Накопление парамагнитных центров во время γ -облучения при 77 К дано на рис. 2. На рис. 3 показано увеличение относительных концентраций парамагнитных центров, соответствующих дублету и крайним компонентам спектра ЭПР α -глюкозы, γ -облученной при 77 К, в зависимости от интегральной дозы облучения. Спектр ЭПР γ -облученной при 77 К ($3 \cdot 10^4$ Гр) обезвоженной α -глюкозы и его дальнейшие превращения при повышении температуры приведены на рис. 4. Возможно, при 77 К в спектре присутствует также одиночная линия.

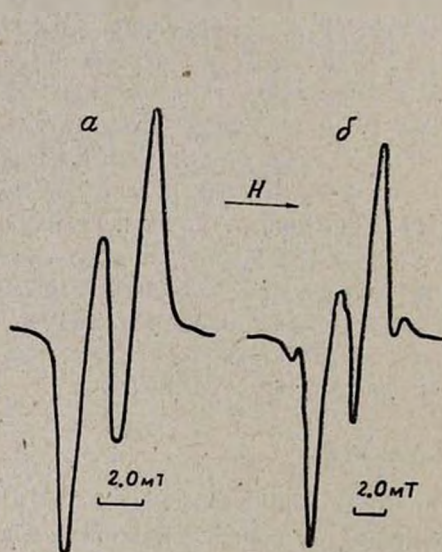


Рис. 1. Спектр ЭПР γ -облученной при 77 К α -глюкозы: а — дозой $6 \cdot 10^3$ Гр, б — $8,5 \cdot 10^4$ Гр.

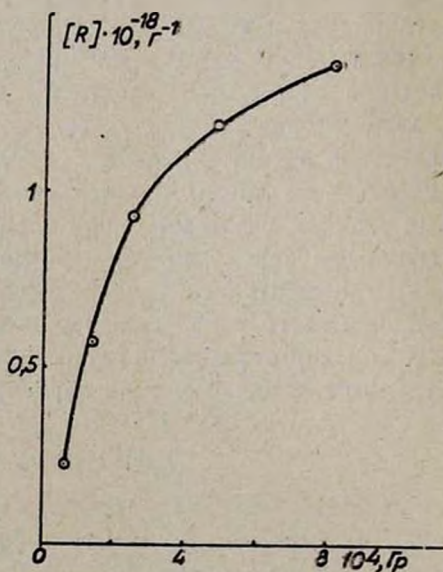


Рис. 2. Накопление радикалов в α -глюкозе во время γ -облучения при 77 К.

При 153 К интегральная интенсивность спектра падает (рис. 5) и наблюдается перестройка линий СТС. При 173 К крайние компоненты в спектре исчезают и спектр состоит почти полностью из хорошо разрешенного дублета с $\Delta H = 2,3$ мТ. В интервале 173—273 К интегральная

интенсивность спектра почти не меняется. Начиная с 233 К, наряду с уменьшением интенсивности линий, соответствующих дублету, в спектре появляются другие линии. Перестройка эта завершается почти полностью при 293 К. Анализ спектра при 293 К с помощью ЭВМ показал, что он соответствует сумме дублета с $\Delta H = 2,3$, квадруплета с $\Delta H_1 = 1,7$, $\Delta H_2 = 2,9$ и одиночной линии $\Delta H = 0,8$ мТ. Относительный вклад каждого типа в интегральную интенсивность составляет: для дублета—50, квадруплета—35 и синглета—15%.

Повышение температуры выше 300 К сопровождается падением суммарной интенсивности спектра и его дальнейшей перестройкой: наряду с уменьшением интенсивности дублета с $\Delta H = 2,3$ мТ линии его трансформируются в более узкий дублет с $\Delta H = 1,8$ мТ, вследствие чего в спектре при 348 К более отчетливо проявляются линии, соответствующие квадруплету и синглету. При дальнейшем повышении температуры еще на 100 градусов суммарная концентрация парамагнитных

центров сохраняется неизменной. При 393 К и выше спектр ЭПР состоит, в основном, из дублета и синглета, линии которых наблюдаются вплоть до температуры плавления образца (415 К).

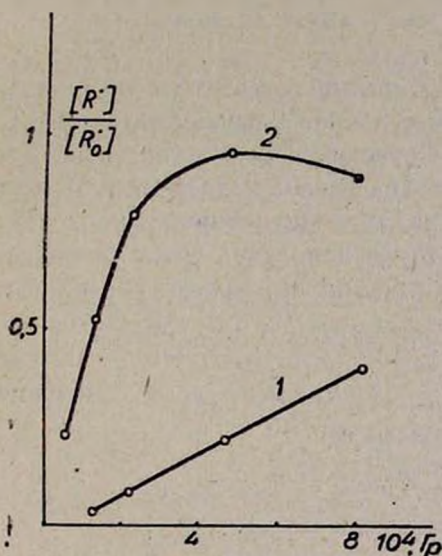


Рис. 3. Рост относительных интенсивностей линий, соответствующих крайним компонентам в спектре γ -облученной при 77 К α -глюкозы (рис. 16) (1) и соответствующим центральным интенсивным компонентам (2), в зависимости от интегральной дозы облучения при 77 К.

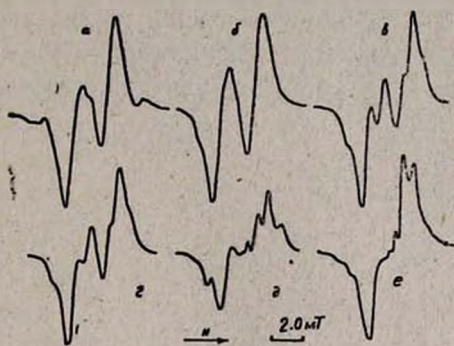


Рис. 4. Спектр ЭПР α -глюкозы, облученной при 77 К дозой $3 \cdot 10^4$ Гр (а) и его превращения при повышении температуры: б—173, в—273, г—293, д—348, е—393 К.

Спектры ЭПР α -глюкозы, γ -облученной при 300 и 77 К с последующим повышением температуры до 300 К, идентичны.

Определение радиационно-химических выходов (G) кислот проводили в γ -облученных, обезвоженных при 353—368 К, образцах в нескольких сериях опытов.

1. Облучение при 300 К различными интегральными дозами и определение количества кислот без последующего отжига. Результаты этой серии суммированы на рис. 6; 2. Отжиг образцов при различных тем-

пературах, облученных одинаковой дозой при 300 К; 3. Отжиг образцов при различных температурах, облученных одинаковой дозой при 77 К. Результаты этих измерений суммированы в табл. 1 и 2.

В контрольных опытах данным методом в необлученной глюкозе кислот почти не обнаружено: содержание их на грамм вещества примерно на три порядка ниже значения, полученного после облучения дозой $9 \cdot 10^4$ Гр при 300 К.

Таблица 1
Облучение при 300 К
дозой $4 \cdot 10^4$ Гр

Температура отжига, °К	G
300	16,4
368	14,2
403	12,1
413	18,4

Таблица 2
Облучение при 77 К
дозой $4 \cdot 10^4$ Гр

Температура отжига, °К	G
300	12
323	11,1
368	10
413	20,6

Приведенные значения G_{COOH} в 3—5 раз превышают выходы радикалов, что указывает на цепной характер процесса (с небольшой длиной цепи), приводящего к образованию кислот. С увеличением интегральной дозы облучения, как и следовало ожидать, значение G падает (рис. 6), что, очевидно, обусловлено увеличением числа радиационно-индуцированных дефектов в кристаллической структуре и молекул воды. Уменьшение G, вплоть до значений, равных 4, с ростом дозы облучения наблю-

дали также в [4]. В интервале $2 \cdot 10^{14}$ — $2,5 \cdot 10^{16}$ эВ·г⁻¹·с⁻¹ выход G_{COOH} от мощности дозы облучения не зависит.

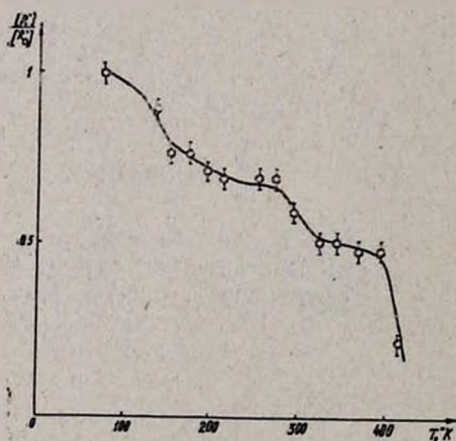


Рис. 5. Изменение относительной концентрации свободных радикалов в γ -облученной дозой $3 \cdot 10^4$ Гр при 77 К α -глюкозе при повышении температуры.

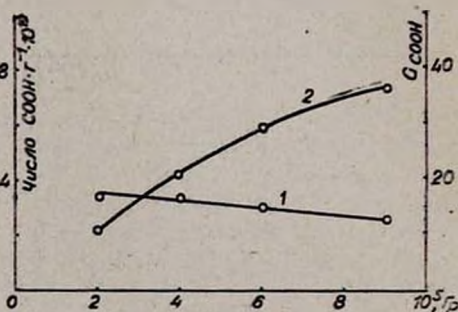


Рис. 6. Радиационно-химический выход образования кислот (1) и их концентрации в образце (2) при 300 К в зависимости от интегральной дозы облучения.

Как видно из приведенных данных, температура, при которой происходит облучение, и пострadiационный отжиг образцов оказывают незначительное влияние на радиационно-химический выход кислот. При температурах отжига, близких к температуре плавления (413 К), на-

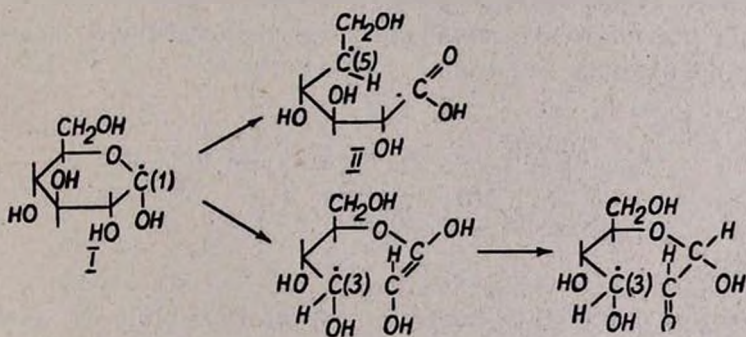
блюдается увеличение G_{COOH} . Это, вероятно, можно объяснить размягчением решетки и возможностью протекания радикальных реакций, стабилизированных в кристаллической решетке радикалов.

Однако основной вклад в G_{COOH} , скорее всего, обусловлен реакциями активных радикалов, образующихся на начальной стадии облучения, спектры ЭПР которых при высоких температурах не зарегистрированы.

Обсуждение результатов

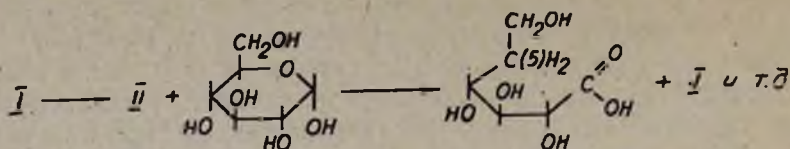
При γ -облучении α -глюкозы минимальной дозой при 77 К (рис. 1а), согласно нашим данным и данным других авторов [1—3], методом ЭПР регистрируются только радикалы, в которых свободная валентность локализована на атоме С(1) пиранозного кольца (дублет с $\Delta H = 2,3$ мТ). К настоящему времени это наиболее достоверно идентифицированный методом ЭПР первичный радикал, возникающий при низкотемпературном облучении углеводов [9].

При увеличении интенсивности дозы облучения более $1-2 \cdot 10^4$ Гр, наряду с радикалом С(1), методом ЭПР регистрируются радикалы других типов. При дозе $8 \cdot 10^4$ Гр их количество достигает 20—30% от общего количества парамагнитных центров. Судя по характеру кривых накопления (рис. 3), эти радикалы вторичные. Так как в этом же интервале интегральных доз наблюдается резкое отклонение от линейного закона накопления (рис. 2), то не исключено, что образование вторичных радикалов связано с радиационными превращениями радикалов С(1). Одним из таких превращений может быть распад радикала у С(1), приводящий к образованию вторичных радикалов согласно



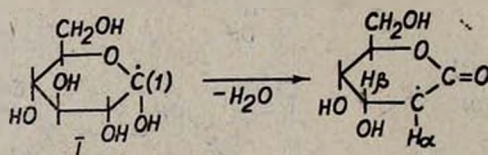
с локализацией неспаренного электрона у С(5) или С(3), соответственно. Вторичные радикалы относятся к наименее устойчивым парамагнитным центрам (рис. 4б). Действительно, радикалы у С(5) и С(3)—активные в реакциях передачи атома водорода. Они могут инициировать образование соединений, содержащих карбоксильные группы, а также реакции с выделением СО. Согласно нашим данным [9] и данным других авторов [4, 8], начальные радиационные выходы образования радикалов для поликристаллической α -глюкозы равны 3. Однако, как было показано выше, образование кислотных групп происходит с выходом $G_{\text{COOH}} = 10-15$, т. е. в 3—5 раз превышающим радикальные выходы. Не исключено, что образование карбоксильных групп обусловлено цепной

реакцией с небольшой длиной цепи, инициированной радикалами распада, так например:

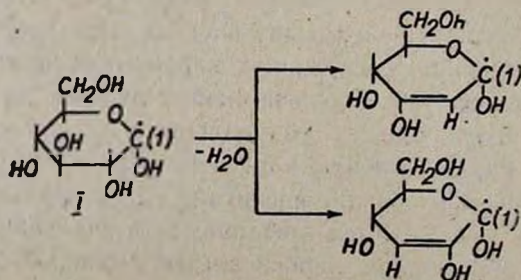


В то же время независимость G_{COOH} от температуры облучения и пострадационного отжига образцов указывает на то, что основной вклад в G_{COOH} вносят активные радикалы, образующиеся на начальной стадии облучения. Это согласуется с фактом низкой термической устойчивости радикалов, которым соответствует сигнал с $\Delta H = 5,5-6,0$ мТ: при повышении температуры до 153—173 К линии этих радикалов в спектре ЭПР исчезают (рис. 4б), общая концентрация радикалов падает при этом примерно на 30% (рис. 5). Не исключено, что частичное накопление кислотных групп может иметь место также в результате радиационного распада при 77 К.

При дальнейшем повышении температуры еще на 100—130 градусов суммарная концентрация парамагнитных центров сохраняется неизменной. В интервале 153—233 К спектр соответствует спектру первичных радикалов, со свободной валентностью, локализованной на С (1). Выше 233 К наблюдается перестройка, приводящая к образованию квадруплета. Выше 300 К происходит еще одна перестройка спектра, сопровождающаяся образованием дублета с $\Delta H = 1,8$ мТ и $g = 2,0041$. Этим спектрам, вероятно, соответствуют два различных пути превращения исходного радикала с выделением молекулы воды. Первый путь—образование радикала, соответствующего квадруплетному спектру ЭПР, в котором неспаренный электрон взаимодействует с одним α - и одним β -протонами.



Вклад α -протона в СТС подтверждается, согласно [10], наличием асимметрии низкополевой компоненты в спектре, соответствующем квадруплету (рис. 4 д). Второй путь—образование радикалов аллильного типа согласно



который приводит к появлению в спектре ЭПР одновременно дублетной и синглетной линий. Образование подобных радикалов предполагается также в [6]. Как было показано нами ранее [11], гибель этих радикалов вблизи температуры плавления сопровождается выделением значительного количества воды: около 10 молекул на каждый погибший радикал, $G_{H_2O} = 40$. Это указывает на развитие цепной реакции, в результате которой и происходит миграция свободной валентности, предшествующая гибели.

Таким образом, в γ -облученной α -глюкозе обнаружено два направления развития цепной реакции: первое инициируется продуктами распада исходных радикалов при низких температурах (150—170 К) и приводит к образованию кислот с $G_{COOH} \approx 20$; второе — вторичными радикалами, образующимися в результате дегидратации исходных, оно сопровождается выделением воды с $G_{H_2O} \approx 40$ и протекает при температурах, близких к температуре плавления.

γ -ՃԱՌԱՎԱՅԻՎԱԾ α -ԳԼՅՈՒԿՈՋԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Հ., Ո. ԱՐԱՂՅԱՆ և Ս. Մ. ԱՔԱՇՅԱՆ

Ջերմաստիճանային լայն տիրույթում (77—415 К) ճառագայթային դեասրուկցիայի վերջնական նյութերի որոշման ճանապարհով և էՊՌ մեթոդով ուսումնասիրված է 300 և 77 К γ -ճառագայթված α -գլյուկոզան: Առաջարկված է γ -ճառագայթված α -գլյուկոզայում ճառագայթային քայքայման զարգացման հնարավոր սխեման: Ցույց է տրված, որ թթվային խմբերի առաջացումը 3—5 անգամ ավելի է, քան ռադիկալային ելքերը, այսինքն կարբոքսիլային խմբերի գոյացումը պայմանավորված է տրոհման ռադիկալներով հարուցված շղթայի ոչ մեծ երկարության շղթայական ռեակցիայով:

A STUDY OF γ -IRRADIATED α -GLUCOSE

H. V. ABAGHIAN and S. M. ATASHIAN

γ -Irradiated α -glucose has been investigated in a wide range of temperature (77—415 K) by analysis of the degradation products and an ESR method. A possible radiation scheme degradation development of α -glucose has been suggested.

It has been demonstrated that the formation of acid groups from three to five times exceeds the radical yields. That is the formation of carboxyl groups is conditioned by the proceeding of chain reactions which short chains initiated by radicals of decay.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Гольдин С. И., Шаргатый В. А., Маркевич С. В.—ДАН СССР, 1971, т. 201, с. 133.
2. Никитин И. В., Мирошниченко И. В., Кудряшова Л. И., Ляткина М. Е.—ДАН СССР, 1972, т. 204, с. 378.

3. Никитин И. В., Мирошниченко И. В., Кудряшов Л. И., Дяткина М. Е., Кочетков Н. К.—ДАН СССР, 1972, т. 206, с. 880.
4. Ehrenberg A., Ehrenberg L., Löfroth G. — Riso Report, 1960, vol. 16, p. 25.
5. Phillips G. O., Baugh P. J., Löfroth G. — J. Chem. Soc., 1966, vol. 4A, p. 377.
6. Dizdaroğlu M., Henneberg D., Neuwald K., Schomburg G., von Sonntag G. — Z. Naturforsch., 1977, Bd. 32B, s. 213.
7. Ehrenberg A., Ehrenberg L., Löfroth G. — Acta Chem. Scand., 1963, vol. 17, p. 53.
8. Löfroth G. — Acta Chem. Scand., 1967, vol. 21, p. 1997.
9. Абагян Г. В. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 8, с. 491.
10. Lefebvre R., Maruani J. — J. Chem. Phys., 1965, vol. 42, p. 1480.
11. Абагян Г. В.—ДАН Арм. ССР, 1982, т. 74, с. 188.

Армянский химический журнал, т. XL, № 1, стр. 10—15 (1987 г.)

УДК 541.182.4/6 : 541.64

О МЕХАНИЗМЕ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ, ИНИЦИИРОВАННОЙ МАСЛОРАСТВОРИМЫМ ИНИЦИАТОРОМ

Р. С. АРУТЮНЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 9 VII 1985

Рассмотрены некоторые вопросы механизма эмульсионной полимеризации (ЭП) с применением маслорастворимого инициатора—динитрила азонизомасляной кислоты. Из анализа экспериментальных данных сделано заключение, что процесс полимеризации начинается и протекает в капелях мономера. Большая скорость ЭП по сравнению со скоростью полимеризации в массе обусловлена не скоростью иницирования, а особенностями эмульсий и их влиянием на элементарные акты роста и обрыва цепи.

Табл. 2, библиограф. ссылок 13.

В литературе существуют различные точки зрения относительно механизма ЭП, инициированной маслорастворимым инициатором. Некоторые авторы предполагают, что при использовании маслорастворимых инициаторов, независимо от растворимости мономера в воде, полимерно-мономерные частицы (ПМЧ) образуются из мицелл эмульгатора, где начинается полимеризация [1]. Другие считают, что основной зоной ЭП являются не мицеллы, а капли мономера, образующиеся в самом начале полимеризации [2, 3].

Начинается ли процесс в той или иной зоне эмульсионной системы—это, в основном, зависит от распределения реагентов (в частности моно-сравнимых скоростях иницирования полимеризации в массе и эмульсионной системе существенно влияет на скорость иницирования [4] и соответствующим образом на процесс полимеризации. Однако эмульсионная система может влиять и на другие элементарные акты ЭП. Для выяснения этого целесообразнее изучить процесс полимеризации при сравнимых скоростях иницирования полимеризации в массе и в эмульсии, что наблюдается при применении в качестве инициаторов пероксида бензонла, динитрила азонизомасляной кислоты (ДАК) и др. [4, 5]. Полученные нами экспериментальные данные по распределению ДАК в