

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 539.196 : 547.458 : 53.082

ВЛИЯНИЕ ВЛАГИ НА ОБРАЗОВАНИЕ И ПРЕВРАЩЕНИЯ
ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ В γ -ОБЛУЧЕННЫХ
МОНОСАХАРИДАХ

Г. В. АБАГЯН

Институт физических исследований АН Армянской ССР, Аштарак

Поступило 21 IV 1986

Методом ЭПР исследованы образование и превращения парамагнитных центров в γ -облученных образцах α - и β -глюкозы с различным содержанием влаги в широком интервале температур 77—420 К. В этом же интервале температур исследована природа парамагнитных центров в γ -облученном моногидрате декстрозы. Идентифицировано несколько типов свободных радикалов. Показано, что структура первичных парамагнитных центров в присутствии влаги существенно отличается от структуры соответствующих центров в обезвоженных препаратах. Исследовано влияние влаги на термоустойчивость образующихся парамагнитных центров.

Рис. 4, табл. библиографические ссылки 10.

В спектрах ЭПР γ -облученных препаратов, содержащих влагу или «связанную» воду (кристаллогидраты), в отличие от γ -облученных обезвоженных препаратов, зарегистрированы дополнительные линии сверхтонкой структуры (СТС). Это характерно как для моно- [1, 2], ди- [1—3], так и для полисахаридов [4, 5]. Однако природа этих различий к настоящему времени не изучена. В связи с этим в данной работе проведено детальное исследование спектров ЭПР γ -облученных образцов моногидрата декстрозы, а также α - и β -глюкозы, содержащих различное количество воды.

Методика эксперимента

Использовали коммерческие препараты α -глюкозы и моногидрата декстрозы марки «х. ч.» без дополнительной очистки. Получение β -глюкозы, методика облучения и регистрации спектров ЭПР аналогичны описанным в [6]. Содержание в образцах воды варьировалось от 0,5 до 20%. Увлажнение образцов проводили в отсутствие кислорода воздуха. Для этого вначале обезгаживали увлажнитель, а затем в условиях вакуума необходимое количество увлажнителя перегоняли в сосуд с предварительно вакуумированным ($1,3 \cdot 10^{-3}$ Па) моносахаридом. В качестве увлажнителя использовали бидистиллят H_2O , свободный от кислорода, и дейтерозамещенную воду— D_2O с содержанием изотопа 98%. Образцы облучали интегральной дозой $3 \cdot 10^4$ Гр при 77 и 300 К. Термоотжиг образцов проводили в термостатируемых смесях. Выдержка при каждой температуре 10 мин.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Спектр ЭПР γ -облученного при 77 К в условиях вакуума моногидрата декстрозы и его дальнейшие превращения при повышении температуры приведены на рис. 1. При 77 К в спектре отчетливо можно выделить одиночную линию и линии триплета с соотношением интенсивностей 1 : 2 : 1. Наряду с ними в спектре можно выделить дублет, линии которого проявляются менее отчетливо. До 90 К интегральная интенсивность спектра не меняется, однако даже при этой температуре заметна перестройка линий СТС (рис. 1б).

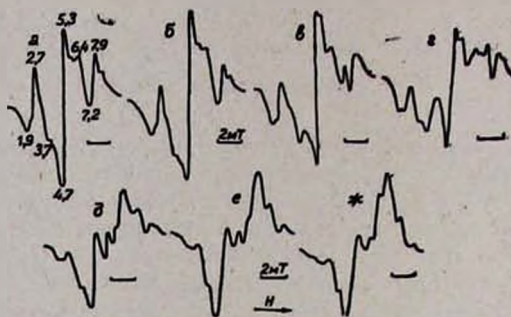


Рис. 1. Спектр ЭПР моногидрата декстрозы, γ -облученного при 77 К (а), и его превращения при повышении температуры: б — до 90, в — 190, г — 224, д — 258, е — 274, ж — 320 К.

После повышения температуры до 213 К интегральная интенсивность спектра (рис. 2) падает примерно на 20% и наблюдается перестройка линий СТС. В интервале 77—203 К линии, соответствующие триплету с 1 : 2 : 1, постепенно исчезают, и в спектре одновременно появляются линии, соответствующие квадруплету с соотношением интенсивностей 1 : 1 : 1 : 1. Перестройка эта завершается полностью вблизи 207 К.

Дальнейшее повышение температуры до 273 К, наряду с уменьшением интегральной интенсивности спектра еще на 20%, сопровождается последующей перестройкой линий СТС в спектре. Постепенно исчезают одиночная линия и линии, соответствующие дублету, присутствующие в исходном спектре, и возрастает интенсивность линий, соответствующих дублету с $\Delta H = 1,7$ мТ. При 300 К спектр состоит из квадруплета с соотношением интенсивностей 1 : 1 : 1 : 1, дублета с $\Delta H = 1,7$ мТ и небольшой одиночной линии. Причем спектральные характеристики одиночной линии и исходного синглета различны (табл.). Выше 300 К интегральная интенсивность спектра падает. При 350 К спектр состоит в основном из дублета с $\Delta H = 1,7$ мТ и синглета. При 360 К сигнал исчезает. Изменения относительных концентраций различных радикалов при повышении температуры образца даны на рис. 3.

Спектры ЭПР моногидрата декстрозы, γ -облученного при 300 и 77 К с последующим термоотжигом до 300 К, идентичны.

С целью получения дополнительной информации для расшифровки спектра ЭПР проведен фотоотжиг γ -облученного образца моногид-

рата декстрозы при 77 К нефiltroванным светом лампы СВДШ-1000. После фотоотжига в спектре ЭПР (рис. 4) исчезают линии, соответствующие триплету с соотношением интенсивностей 1:2:1. Последующее увеличение температуры образца до 300 К сопровождается перестройкой спектра (рис. 4б), в нем отсутствуют линии, соответствующие квадруплету 1:1:1:1, и спектр состоит из дублета с $\Delta H = 1,7 \text{ мТ}$ и одиночной линии. Спектральные характеристики идентифицированных в моногидрате декстрозы радикалов приведены в таблице.

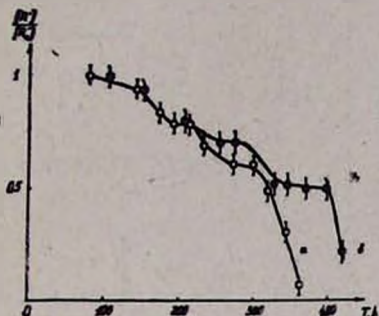


Рис. 2. Изменение относительной концентрации свободных радикалов в γ -облученных при 77 К моногидрате декстрозы (а) и обезвоженной α -глюкозе (б) при повышении температуры.

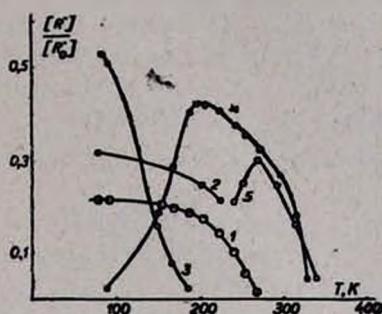


Рис. 3. Изменение относительных концентраций парамагнитных центров в моногидрате декстрозы при повышении температуры. Оценка проводилась по амплитудам соответствующих компонент спектра, умноженным на пересчетный коэффициент, вычисленный из кривой (а) рис. 2. 1 — R_1 , 2 — R_2 , 3 — R_3 , 4 — R_4 , 5 — $R_5 \div R_6$.

γ -Облучение при 77 и 300 К предварительно увлажненных H_2O или D_2O образцов α -глюкозы, в которых содержание влаги $\geq 9\%$, независимо от того, увлажнение проводили H_2O или D_2O , приводит к спектрам ЭПР, идентичным спектрам γ -облученных образцов моногидрата декстрозы. При содержании влаги $\leq 1\%$ спектры ЭПР γ -облученных образцов, согласно [7], идентичны спектрам обезвоженных образцов.

γ -Облучение образцов с содержанием влаги $> 1\%$, но $< 9\%$, приводит к спектрам ЭПР, в которых одновременно присутствуют линии, соответствующие спектрам ЭПР γ -облученных обезвоженных образцов [7] и моногидрата.

В случае β -глюкозы наблюдается следующая картина.

1. Увлажнение H_2O и D_2O образцов β -глюкозы и последующее γ -облучение приводит к идентичным спектрам ЭПР.

2. Спектры ЭПР γ -облученных образцов β -глюкозы с содержанием влаги (H_2O или D_2O) $\leq 1\%$ идентичны спектрам ЭПР γ -облученных обезвоженных препаратов β -глюкозы [6].

3. Спектры ЭПР γ -облученных образцов β -глюкозы с содержанием воды (H_2O или D_2O) $\geq 9\%$ идентичны спектрам ЭПР γ -облученных обезвоженных препаратов α -глюкозы [7].

Характеристики спектров ЭПР парамагнитных центров, идентифицированных в γ -облученном моногидрате декстрозы

Радикалы	Предполагаемые химические структуры	Число и соотношение интенсивностей линий СТС	Расщепление ΔH , мТ	g-фактор $g = 0,0003$	Температурная область регистрации, К
R_1	$RO\cdot$	1	1,5	2,0048	77—250
R_2	$\dot{C}(1)$	2 1:1	2,3	2,0036	77—230
R_3	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \\ \text{OH} \text{ OH} \text{ OH} \end{array}$	3 1:2:1	2,6	2,0030	77—190
R_4	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}-\dot{\text{C}}-\text{C}- \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{H} \quad \text{OH} \end{array}$	4 1:1:1:1	$\Delta H_a = 1,7$ $\Delta H_b = 3,8$	2,0042	90—335
R_5	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}(3)=\text{C}(2)-\dot{\text{C}}(1)- \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{H} \quad \text{OH} \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}(3)-\text{C}(2)-\dot{\text{C}}- \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{OH} \end{array}$	2 1:1	1,7	2,0043	240—360
R_6	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}(3)=\text{C}(2)-\dot{\text{C}}(1)- \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}(3)-\text{C}(2)-\dot{\text{C}}- \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{O} \quad \text{OH} \end{array}$	1	0,8—1	2,000	273—360

4. Спектр ЭПР γ -облученных образцов β -глюкозы с содержанием воды $>1\%$, но $<9\%$, состоит из суммы сигналов с различным соотношением их интегральных интенсивностей, соответствующих спектрам ЭПР γ -облученных обезвоженных образцов α - и β -глюкозы.

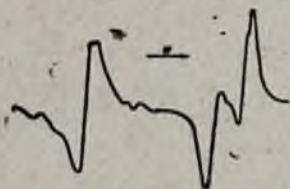


Рис. 4. Спектр ЭПР γ -облученного при 77 К моногидрата декстрозы после облучения в течение 15 мин УФ-светом (лампа СВДШ-1000) при 77 К — (а), (б) — после прогрева этого же образца до 300 К.

В спектр ЭПР γ -облученного при 77 К моногидрата декстрозы существенный вклад вносят радикалы, которым соответствует спектр ЭПР—триплет с 1:2:1. В отличие от обезвоженного препарата α -глюкозы [7], в котором радиационное поражение селективно, наличие воды меняет характер поражения и разрыв $C(1)-H$ связей сопровождается разрывом других связей.

Идентичность спектров ЭПР образцов, увлажненных обычной водой и дейтерозамещенной, позволяет предположить, что в спектр ЭПР протоны воды существенного вклада не вносят, т. е. радиационное по-

ражение локализовано на молекуле углевода. Согласно кристаллографическим данным [8], в моногидрате α -D-глюкозы (декстрозы) молекула воды ближе всего примыкает к O(2) и O(3) атомам кислорода, образуя с ними водородные связи. Поэтому можно полагать, что, возможно, в окрестности этих атомов характер распределения спиновой плотности может претерпевать существенные изменения по сравнению с распределением спиновой плотности в обезвоженной молекуле. Вследствие этого, вероятно, частично меняется и направление радиационного поражения.

Триплетный спектр ЭПР, наблюдаемый при 77 К с $\Delta H = 2,6$ мТ (табл.), согласно анализу конформаций, проведенному нами ранее в [9], скорее всего, результат разрыва связи C—H у центральных атомов углерода C(2), C(3) или C(4). По своим спектральным характеристикам он ближе всего подходит к случаю локализации неспаренного электрона на C(4) атоме углерода.

При повышении температуры наблюдаются превращения и гибель радикалов. Небольшое падение концентрации радикалов наблюдается в интервале 143—273 К (рис. 2). Оно характерно для процессов, протекающих при перестройке структуры радикалов, сопровождающейся перемещением свободной валентности в пределах молекулы. В этом диапазоне начинается и завершается перестройка первичных радикалов и выше 273 К их линии в спектре ЭПР уже не наблюдаются. В этом температурном интервале образуются свободные радикалы, характеризующиеся сравнительно широким спектром ЭПР с расстоянием между крайними компонентами $\sim 6,5$ мТ. Низкопольная линия спектра анизотропна (рис. 1), что, согласно [10], указывает на наличие α -протона в структуре радикала. Образующийся квадруплет со спектральными характеристиками, приведенными в таблице, соответствует радикалам дегидратации -CH(OH)-CH-CO- со свободной валентностью, локализованной на одном из трех атомов углерода: C(2), C(3) или C(4). Опыты по фотоотжигу γ -облученного при 77 К и дальнейшему нагреванию образца однозначно свидетельствуют о том (рис. 4), что радикал дегидратации образуется в результате превращения радикала, соответствующего триплетному спектру ЭПР. Дегидратация начинается уже при 90 К и достигает максимума при 200 К (рис. 3). Дальнейшее повышение температуры сопровождается превращениями, приводящими к гибели радикала дегидратации, которая завершается при 340 К.

Спектр ЭПР радикалов, устойчивых в интервале 273—300 К, показан на рис. 1 ж. Он состоит, в основном, из дублета с расщеплением $\Delta H = 1,7$ мТ и одиночной линии. По своим параметрам они близки к аналогичным спектрам ЭПР, регистрируемым в обезвоженных препаратах α -глюкозы при более низких температурах [7]. Поэтому можно полагать, что образование дублета с $\Delta H = 1,7$ мТ и одиночной линии обусловлено, так же как и в обезвоженном препарате, дегидратацией исходного радикала, с локализацией неспаренного электрона на C(1), с образованием радикалов аллильного типа (R_5 , R_6 см. табл.).

Необходимым условием наблюдения спектра ЭПР, характерного для γ -облученного моногидрата α -глюкозы, является такое соотноше-

ние молекул углевода и воды, при котором на каждую молекулу углевода приходится одна молекула воды (моногидрат), что соответствует ~9% содержанию влаги. При меньшем содержании влаги спектр соответствует суперпозиции сигналов с различным соотношением интенсивностей их линий, соответствующих обезвоженным образцам и моногидрату. При влажности же менее 1% присутствие H_2O (D_2O) практически не сказывается на спектрах ЭПР γ -облученных образцов.

В случае β -глюкозы присутствие влаги даже в количествах, соответствующих одной молекуле воды на молекулу углевода (~9%), сопровождается, вероятно, изменением ее конформации, т. к. при последующем γ -облучении при 77 К (300 К) регистрируется спектр ЭПР, характерный для γ -облученной α -глюкозы.

Таким образом, наличие влаги в образцах γ -облученной α -глюкозы существенным образом меняет направление радиационного поражения молекулы, приводя к образованию первичных парамагнитных центров нового типа (в отличие от обезвоженных образцов), соответствующих триплетному спектру ЭПР, возникающему в результате разрыва C—H связи у C(4) атома углерода. В то же время наличие влаги влияет на термоустойчивость образовавшихся центров, ускоряя их гибель при повышении температуры (рис. 2).

В случае γ -облученных образцов β -глюкозы, согласно данным ЭПР, присутствие влаги сопровождается изменением ее конформации, т. е. переводением ее в α -форму.

ԽՈՆԱՎՈՒԹՅԱՆ ԱԶԴԵՅՈՒԹՅՈՒՆԸ γ -ՃԱՌԱԳԱՅԹՎԱԾ
ՄՈՆՈՍԱԿԱՐԻԴՆԵՐՈՒՄ ՊԱՐԱՄԱԳՆԵՄԱԿԱՆ ԿԵՆՏՐՈՆՆԵՐԻ
ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՄԱՆ ՎՐԱ

Հ. Վ. ԱԲԱԴՅԱՆ

Տարբեր աստիճանի խոնավություն պարունակող γ -ճառագայթված α - և β -գլյուկոզայի նմուշներում շերմաստիճանային լայն տիրույթում (77—420 K) էլՊՌ մեթոդով հետազոտված են պարամագնիսական կենտրոնների առաջացումը և փոխարկումը: Ջերմաստիճանային նույն տիրույթում հետազոտված է γ -ճառագայթված դեկստրոզայի մոնոհիդրատում պարամագնիսական կենտրոնների բնույթը: Նույնականացված են ազատ ռադիկալների մի քանի տեսակներ: Ցույց է տրված, որ խոնավության առկայությամբ առաջնային պարամագնիսական կենտրոնների կառուցվածքը էապես տարբերվում է ջրազուրկ նմուշներում համապատասխան կենտրոնների կառուցվածքից: Հետազոտված է խոնավության ազդեցությունն առաջացող պարամագնիսական կենտրոնների շերմակայունության վրա:

THE INFLUENCE OF MOISTURE ON FORMATION AND TRANSFORMATION OF PARAMAGNETIC CENTERS IN γ -IRRADIATED MONOSACCHARIDES

G. V. ABAGHIAN

The investigation on formation and transformations of paramagnetic centers formed during γ -irradiation of α and β -glucose specimens with

different contents of moisture, has been carried out by ESR method within temperature range of 77—420° K.

The nature of paramagnetic centers formed by γ -irradiation of dextrose monohydrate in the same temperature range has been investigated. Several types of free radicals have been identified. It has been shown, that the structure of primary paramagnetic centers, in the presence of moisture essentially differs from those of waterless specimens. The influence of moisture on thermostability of paramagnetic centers has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Гольдин С. И., Маркевич С. В. — Вестн. АН БССР, сер. хим., 1970, т. 6, с. 47.
2. Ehrenberg A., Ehrenberg L., Lofroth G. — Riso Report, 1960, vol. 16, № 1, p. 25.
3. Truby F. K., Storey W. H. — J. Chem. Phys., 1959, vol. 31, № 5, p. 857.
4. Гольдин С. И., Шарпатый В. А., Маркевич С. В. — ДАН СССР, 1971, т. 201, с. 133.
5. Florin R. E., Wall L. A. — J. Polymet. Sci., part A, 1963, vol. 1, p. 1163.
6. Абагян Г. В. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 5, с. 287.
7. Абагян Г. В., Аташян С. М. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 1, с. 3.
8. Hough E., Neldle S., Rogers D., Troughton P. G. H. — Acta Cryst., 1973, vol. 29B, № 2, p. 365.
9. Абагян Г. В., Дубинская А. М., Апресян А. С. — ЖФХ, 1976, т. 50, № 1, с. 28.
10. Lefebvre R., Maruani J. — J. Chem. Phys., 1965, vol. 42, № 5, p. 1480.

Армянский химический журнал, т. 40, № 8, стр. 479—483 (1987 г.)

УДК 541.18+18128183

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ ПРОПАРГИЛОВОГО И АЛЛИЛОВОГО СПИРТОВ НА ПОВЕРХНОСТИ СИЛИКАГЕЛЯ МЕТОДАМИ ИК СПЕКТРОСКОПИИ И КАЛОРИМЕТРИИ

Г. Г. ГРИГОРЯН, М. Г. ШАРАФ и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 9 VII 1986

ИК спектроскопическим и калориметрическим методами исследована адсорбция пропаргилового (ПС) и аллилового (АС) спиртов на поверхности особо чистого силикагеля (ОСЧ). Показано, что при низких степенях заполнения поверхности происходит хемосорбция с образованием поверхностных эфирных соединений ПС и АС, которые в присутствии кислорода сохраняются на поверхности до 473 К. Наблюдается различие в прочности и форме поверхностных водородосвязанных комплексов ПС и АС.

Рис. 3, библи. ссылок 5.

Ранее нами была исследована адсорбция ацетиленовых карбинолов на поверхностях ОСЧ силикагелей, оксида алюминия и Мо/силикагелевых катализаторов [1, 2]. Было показано, что на поверхности ОСЧ силикагелей адсорбция ПС сопровождается образованием поверхностных эфирных соединений и водородосвязанных комплексов двух типов. Установлена каталитическая активность ОСЧ силикагелей и Al_2O_3 в превращениях ацетиленовых карбинолов [1].