

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հաշատանի քիմիական հանդես 51, №3-4, 1998 Химический журнал Армении

УДК 539.196:547.455.623

ДЕГИДРАТАЦИЯ  $\gamma$ -ОБЛУЧЕННЫХ ТВЕРДЫХ УГЛЕВОДОВ

Г. В. АБАГЯН, А. Г. АБАГЯН и А. С. АПРЕСЯН

Институт физических исследований НАН Республики Армения, Ереван

Поступила 30 IV 1997

Исследованы процессы дегидратации в твердых  $\gamma$ -облученных моно-, ди- и полисахаридах. Выявлены условия и направления развития реакции дегидратации первичных  $\alpha$ - гидроксилкильных радикалов, возникающих в результате  $\gamma$ -облучения  $\alpha$ - и  $\beta$ -глюкозы, моногидрата  $\alpha$ -глюкозы,  $\beta$ -мальтозы, дигидрата трегалозы и целлюлозы. Полученные результаты проанализированы с позиций кинетики химических реакций с широкой дисперсией реакционной способности. Показано, что свободная энергия активации реакции дегидратации в наиболее кинетически жестких матрицах соизмерима с энергией кристаллической решетки или с теплотой плавления кристаллов углеводов.

Рис.3, табл.3, библиографические ссылки 13.

Под воздействием кислот и оснований углеводы претерпевают многочисленные превращения, одним из которых является енолизация с последующей дегидратацией [1]. В обычных условиях дегидратация углеводов инициируется также воздействиями света, тепла и ионизирующих излучений, причем процесс дегидратации с участием свободнорадикальных состояний протекает при значительно низких энергиях активации. Поэтому физические воздействия на углеводы, которые протекают по свободнорадикальному механизму, существенно влияют на процесс дегидратации. Было установлено, что механические [2] и радиационные воздействия [3] значительно активизируют этот процесс. В частности показано [4], что процесс

дегидратации в дисахаридах под воздействием серной кислоты с участием свободнорадикальных состояний описывается уравнением реакции первого порядка с константой скорости  $k = 4 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  при 143К.

Однако путь, по которому может протекать дегидратация, трудно предсказуем, т.к. зависит от многих факторов: конформации, внутри- и межмолекулярных взаимодействий, т.е. от природы матрицы, в которой стабилизирован образующийся в результате воздействий радикал.

С целью установления влияния кристаллической матрицы углеводов на протекание этого процесса в данной работе исследованы условия развития реакции дегидратации в твердых  $\gamma$ -облученных моно-, ди- и полисахаридах, содержащих в своей структуре глюкопиранозное кольцо.

### Методика эксперимента

Исследованы коммерческие препараты  $\alpha$ -глюкозы, моногидрата  $\alpha$ -глюкозы, моногидрата  $\beta$ -мальтозы, дигидрата трегалозы, целлюлозы без дополнительной очистки.  $\beta$ -Глюкозу получали по методике, предложенной в работе [6], из коммерческого препарата безводной  $\alpha$ -глюкозы. В случае необходимости перед облучением проводили тщательное обезвоживание препарата в условиях вакуума ( $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$ ). Облучали  $\gamma$ -лучами от  $\text{Co}^{60}$  с интегральной дозой в пределах  $5 \cdot 10^3$ - $4 \cdot 10^4 \text{ Гр}$  при 77 и 300К. Термоотжиг образцов проводили в термостатируемых смесях с выдержкой при разных температурах (10 мин). Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре "РЭ-1306" 3 см диапазона в интервале температур 77-400К. В качестве эталона ширины спектра использовали поликристаллический образец парамагнитных ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в кубической решетке  $\text{MgO}$ .

### Результаты эксперимента и обсуждение

В  $\gamma$ -облученных дозой 1 Мрад при 77 К обезвоженных образцах исследованных углеводов обнаружены и идентифицированы парамагнитные центры с локализацией неспаренного электрона на различных атомах углерода. Отнесение их к радикалам  $\dot{\text{C}}(1)$ - $\dot{\text{C}}(4)$  проведено нами с помощью полуэмпирических

правил анализа спектров ЭПР, изложенных в работе [7]. Характеристики идентифицированных парамагнитных центров и соединения, в которых они наблюдаются, приведены в табл.1. Они в основном образуются в результате отрыва атома Н от С(1)-Н, С(3)-Н или С(4)-Н связей, а в β-глюкозе — также и от С(2)-Н связей. В спектрах ЭПР этих радикалов при 77К α-протон не проявляется [8-10].

Таблица 1

Параметры спектров ЭПР радикалов со свободной валентностью на различных атомах углерода глюкопиранозного кольца

Ради- калы	Место лок. свободной валентности	Константы СТВ, мТ		g-фактор	Соединения, в которых обнаружен радикал
		$a_H(\beta_1)$	$a_H(\beta_2)$		
R <sub>1</sub>	С(1)	2,3	—	2,0036	α- и β-глюкоза, моногидрат α-глюкозы, мальтоза, трегалоза, целлюлоза
R <sub>2</sub>	С(2)	1,6	2,7	2,0034	β-глюкоза
R <sub>3</sub>	С(3)	2,8-3,1	2,8-3,1	2,0030— 2,0036	мальтоза, трегалоза, целлюлоза
R <sub>4</sub>	С(4)	2,6	2,6	2,0030	моногидрат α-глюкозы

α-Гидроксиалкильные радикалы типов  $\dot{C}(1) - \dot{C}(4)$ , стабильные в углеводах при низкой температуре, условно названы нами первичными, а продукты их превращений, устойчивые в углеводах при более высокой температуре, — вторичными (табл.2).

Спектры ЭПР γ-облученных при 77К соединений, а также их превращения при повышении температуры образцов с соответствующим анализом сверхтонкой структуры (СТС) спектров ЭПР приведены в работах [8-10]. Согласно данным ЭПР в γ-облученных при 77К обезвоженных твердых углеводах при повышении температуры, наряду с частичной гибелью радикалов, наблюдается превращение первичных радикалов во вторичные. Для α-гидроксиалкильных радикалов в твердых углеводах характерны реакции дегидратации, распада, окисления и гибели (рекомбинации или диспропорционирования). Дегидратация — наиболее быстро протекающая из этих реакций.

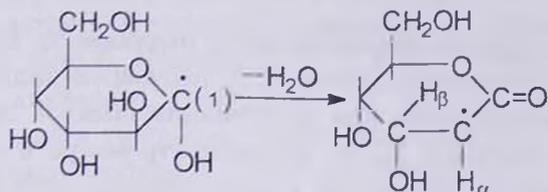
Анализ спектров ЭПР исследованных соединений позволил установить направления и условия протекания реакции дегидратации первичных α-гидроксиалкильных радикалов  $\dot{C}(1) - \dot{C}(4)$ .

Параметры спектров ЭПР радикалов дегидратации исследованных углеводов

Радикалы	Предполагаемые химические структуры	Число и соотнош. интенсив. СТС	Расщепление, $mT$	g-фактор	Соединения и температурная область регистрации, °К
R <sub>5</sub>	$\begin{array}{c} \text{H}_\beta \\   \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\    \quad   \quad   \\ \text{O} \quad \text{H}_\alpha \quad \text{OH} \end{array}$	4 1:1:1:1	$\Delta H_\alpha = 1,7$ $\Delta H_\beta = 3,8$ в $\alpha$ -глюк. $\Delta H_\beta = 2,9$	2,0042	$\alpha$ -глюкоза 233–410, моногидрат $\alpha$ -глюкозы 90–335, $\beta$ -глюкоза 138–350, трегалоза 200–300, целлюлоза 300–400
R <sub>6</sub>	$\begin{array}{c} -\text{O}-\text{C}(1)-\text{C}(2)- \\   \quad \quad    \\ \text{H} \quad \quad \text{O} \end{array}$	2 1:1	$\Delta H_\alpha = 1,6$	2,0042–2,0045	$\beta$ -глюкоза 250–410, мальтоза 300–380
R <sub>7</sub>	$\begin{array}{c} -\text{C}(3)=\text{C}(2)-\text{C}(1)- \\   \quad   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{H} \quad \text{OH} \\ \rightleftharpoons \\ \text{C}(3)-\text{C}(2)-\text{C}(1) \\    \quad   \quad   \\ \text{O} \quad \text{H} \quad \text{OH} \end{array}$	2 1:1	1,7	2,0041–2,0044	$\alpha$ -глюкоза 310–415, моногидрат $\alpha$ -глюкозы 240–360, мальтоза 300–380, трегалоза 293–380, целлюлоза 200–450
R <sub>8</sub>	$\begin{array}{c} -\text{C}(3)=\text{C}(2)-\text{C}(1)- \\   \quad   \quad   \\ \text{H} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \\ \rightleftharpoons \\ \text{C}(3)-\text{C}(2)-\text{C}(1)- \\   \quad    \quad   \\ \text{H} \quad \text{O} \quad \text{OH} \end{array}$	1	0,8 – 1	2,000	$\alpha$ -глюкоза 233–410, моногидрат $\alpha$ -глюкозы 273–380, мальтоза 300–380, трегалоза 293–380, целлюлоза 200–450

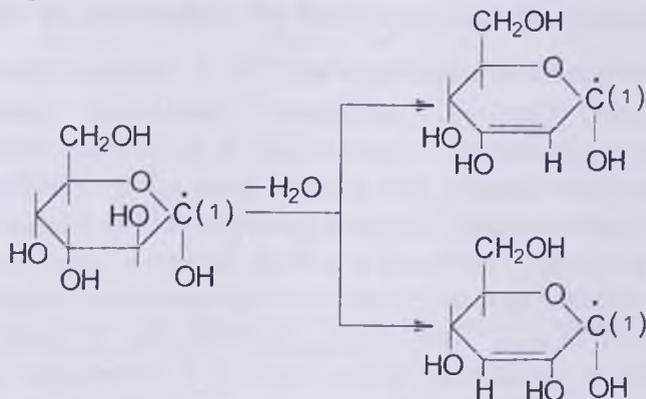
Условия наблюдения и характеристики спектров ЭПР радикалов дегидратации в исследованных углеводах приведены в табл.2.

Существуют два различных пути превращения первичных  $\dot{C}(1)$ ,  $\dot{C}(3)$ ,  $\dot{C}(4)$  радикалов с выделением молекулы воды. Первый — согласно



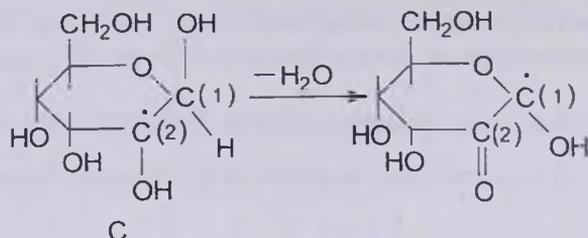
это образование вторичного радикала  $R_3$  (табл.2), соответствующего квадруплетному спектру ЭПР, в котором неспаренный электрон взаимодействует с одним  $\alpha$ - и одним  $\beta$ -протонами. Вклад  $\alpha$ -протона в СТС подтверждается, согласно [11], асимметрией низкополевой компоненты в спектре ЭПР, соответствующем квадруплету.

Второй путь приводит к образованию радикалов аллильного типа  $R_7$ ,  $R_8$  согласно



Образование подобных радикалов предполагается также в работе [12]. Термостабильность их примерно одинакова, и в спектрах ЭПР наблюдаются одновременно дублетный и синглетный сигналы. Спектры ЭПР, приведенные в работе [9], свидетельствуют об образовании подобного типа радикалов.

В  $\beta$ -глюкозе при дегидратации радикалов  $C(2)$  свободная валентность переходит на атом  $C(1)$  согласно



приводя к образованию вторичного радикала  $R_6$ , которому соответствует дублетный спектр ЭПР (табл.2). В данной структуре  $\alpha$ -протон проявляется при регистрации спектра ЭПР, соответствующего радикалу  $R_6$ , на радиоспектрометре 8 мм диапазона [9]. Радикалы дегидратации, в свою очередь, либо изомеризуются, либо теряют вторую молекулу воды или передают свободную валентность соседней молекуле с образованием молекулярных продуктов радиолитического разложения.

Условия развития реакции дегидратации и дальнейших превращений возникающих при этом радикалов в исследованных моно-, ди- и полисахаридах, продемонстрированы на рис.2. Для удобства сравнения концентрация радикалов по оси ординат на рис.2 представлена в относительных единицах.

Вызванное дегидратацией падение концентрации радикалов  $R_3$  со свободной валентностью на  $C(3)$  в четырех углеводах — моногидрате глюкозы, дигидрате трегалозы, моногидрате мальтозы и целлюлозе — происходит в различных температурных интервалах (рис.2). Эти данные показывают сильную зависимость кинетических параметров одной и той же реакции от свойств матрицы. Наиболее жесткой является кристаллическая решетка целлюлозы, где заметные превращения радикалов  $R_3$  начинаются вблизи комнатной температуры, а завершаются выше 380К. К мягким системам относится моногидрат глюкозы, у которого дегидратация радикала  $R_3$  завершается при температуре на 100° ниже комнатной. Другим примером роли матрицы является дегидратация радикала  $R_1$ . В дигидрате трегалозы реакция становится возможной при температуре на 150° более высокой, чем в  $\beta$ -глюкозе.

Кинетическую жесткость матрицы можно характеризовать, в первом приближении, интервалами температуры  $\Delta T_p$  от начала до завершения соответствующего превращения. Прямой и

строгой корреляции между кинетической жесткостью и физико-химическими свойствами кристаллов углеводов (температура и теплота плавления, плотность, характеризующая свободный объем) обнаружить не удалось. Так, температуры плавления моногидрата мальтозы и дигидрата трегалозы практически одинаковы, а кинетическая жесткость матрицы в реакции дегидратации радикала  $R_3$  отличается на  $60-70^\circ$ . Такое же несоответствие наблюдается для реакции образования и гибели радикала дегидратации (рис.2). Несмотря на то, что  $T_{пл}$   $\beta$ -глюкозы на  $53^\circ$  выше, чем дигидрата трегалозы, по кинетическим данным матрица дигидрата трегалозы значительно жестче. Для понимания этих данных необходим более подробный анализ локальных условий, существующих вблизи определенной химической связи, участвующей в конкретной реакции.

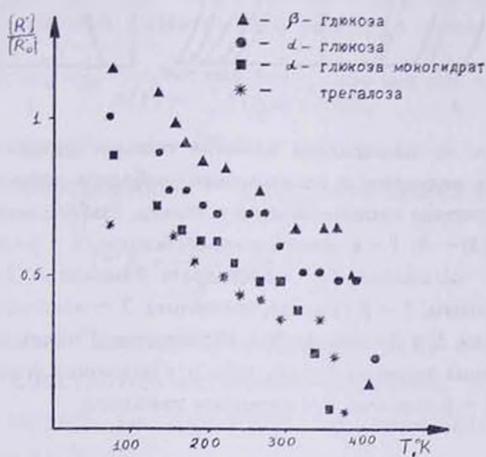


Рис.1. Изменение относительной концентрации свободных радикалов в  $\gamma$ -облученных при 77K углеводах, при повышении температуры (для наглядности использованы различные значения начальных концентраций).

Мономолекулярная реакция отщепления молекулы воды от  $\alpha$ -гидроксирадикала в твердых поликристаллических углеводах не описывается уравнением реакции первого порядка, характерным для этого процесса в замороженном растворе [4]. Для всех наблюдаемых реакций зарегистрирована кинетическая неэквивалентность радикалов с одинаковой химической структурой, выражающаяся в ступенчатой форме кинетических

кривых (рис.1). Действительно, за время выдержки при постоянной температуре концентрация радикалов быстро устанавливается на определенном постоянном уровне и при дальнейшей экспозиции в этих условиях не меняется. После повышения температуры вновь быстро достигается новая квазиравновесная концентрация, и выдержка в течение многих часов не приводит к завершению реакции. Поэтому кинетика радикальных превращений при постоянной температуре характеризуется не значениями константы скорости, а зависимостью глубины превращения от температуры (рис.2).

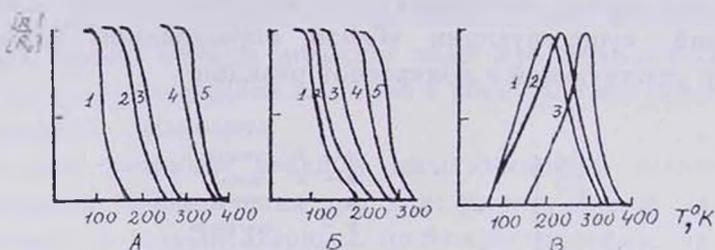


Рис.2. Зависимость от температуры развития реакции дегидратации первичных  $\alpha$ -гидроксиалкильных радикалов с локализацией свободной валентности на С(3) (А) и С(1) (Б) атомах углерода глюкопиранозного кольца, стабилизированных в различных углеводах. Для С(3) — А: 1 — в моногидрате  $\alpha$ -глюкозы, 2 —  $\beta$ -глюкозе, 3 — дигидрате трегалозы, 4 — целлюлозе, 5 — моногидрате  $\beta$ -мальтозы. Для С(1) — Б: 1 — в моногидрате  $\alpha$ -глюкозы, 2 —  $\beta$ -глюкозе, целлюлозе, 3 — моногидрате  $\beta$ -мальтозы, 4 — дигидрате трегалозы, 5 —  $\alpha$ -глюкозе. В — образование и гибель радикалов дегидратации (соответствующих радикалу  $R_5$ , см. табл.2) в различных углеводах: 1 — моногидрате  $\alpha$ -глюкозы, 2 —  $\beta$ -глюкозе, 3 — дигидрате трегалозы.

Воздействие ближайшего окружения на кинетику химических реакций в твердом теле можно описать в рамках представлений о возникновении распределений по свободным энергиям активаций. С этой точки зрения свободная энергия активации процесса  $E$  складывается из свободной энергии активации собственной химической реакции  $E_{хим}$ , которая может быть близка по величине к значению ее в жидкой или газовой фазах, и потенциала  $\Delta E_{матр.}$  величина которого определяется локальными значениями упругого, электрического и других полей в той точке кристалла, где расположена реагирующая частица. По физическому содержанию  $\Delta E_{матр.}$  описывает сдерживающее влияние матрицы на протекание химических реакций, которое

может быть вызвано дефицитом свободного объема, влиянием межмолекулярных связей и т.д. Тогда  $E = E_{\text{хим.}} + \Delta E_{\text{матр.}}$ .

В структурно неоднородных системах, каковыми являются поликристаллические углеводы, величины потенциала  $\Delta E_{\text{матр.}}$  меняется от нуля или некоторого минимального значения  $\Delta E_{\text{мин.}}$  до максимально возможной величины  $\Delta E_{\text{макс.}}$ , т.е.  $\Delta E_{\text{мин.}} \leq E_{\text{матр.}} \leq \Delta E_{\text{макс.}}$ .

Можно предположить, что для любого радикала вероятность оказаться в точке кристалла с произвольным значением потенциала  $\Delta E_{\text{матр.}}$  одинакова, т.е. эта вероятность никак не связана с величиной  $\Delta E_{\text{матр.}}$  [13]. Тогда распределение реакционных центров по свободным энергиям активаций будет равномерным — каждому интервалу значений  $E$  будет соответствовать одинаковая доля реакционных центров  $\Delta n$ . При существовании распределений по константам скорости кинетическое уравнение мономолекулярной химической реакции имеет вид:

$$n(t) = \int_{K_{\text{мин}}}^{K_{\text{макс}}} f(k) e^{-K_{\text{Б}} t} dk,$$

где  $t$  — время наблюдения,  $k$  — константа скорости

$$K = \frac{K_{\text{Б}} t}{h} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

$h$ ,  $K_{\text{Б}}$  — постоянные Планка и Больцмана,  $f(k)$  — функция распределения по константам скорости, величина  $f(k)dk$  характеризует долю частиц во фракции со значениями констант скорости от  $k$  до  $k+dk$

$$K_{\text{мин}} = \frac{K_{\text{Б}} t}{h} \exp\left(-\frac{E_{\text{мин}}}{RT}\right), \quad K_{\text{макс}} = \frac{K_{\text{Б}} t}{h} \exp\left(-\frac{E_{\text{макс}}}{RT}\right)$$

— минимальные и максимальные значения константы скорости.

При равномерном распределении по свободным энергиям активации приближенное кинетическое уравнение реакции имеет вид [13]:

$$n(t) = \frac{E_{\text{макс}} - RT \ln\left(\frac{K_{\text{Б}} T}{h} \cdot t\right)}{E_{\text{макс}} - E_{\text{мин}}}. \quad (1)$$

В условиях  $T=\text{const}$  это уравнение описывает изменение глубины превращения  $n(t)$  со временем; при логарифмическом законе кинетические кривые быстро выходят на кажущийся предел, когда для заметного увеличения глубины реакции время наблюдения необходимо увеличить на порядок величины.

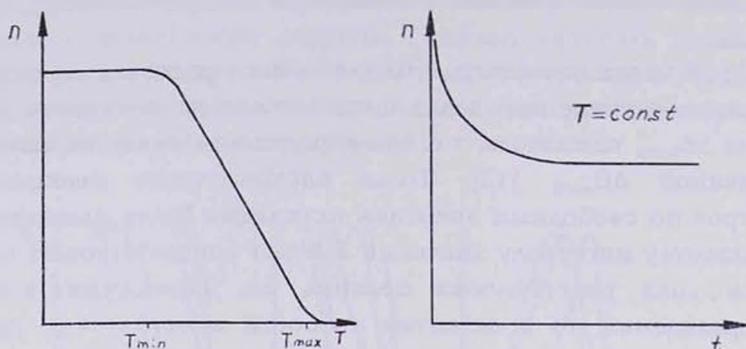


Рис.3. Схема определения значений  $T_{\text{max}}$ ,  $T_{\text{min}}$ , для расчета  $E_{\text{max}}$  и  $E_{\text{min}}$ , из экспериментальных данных о зависимости глубины превращения от температуры.

В режиме ступенчатого повышения температуры и с достаточно большим временем наблюдения при каждой температуре уравнение (1) описывает зависимость глубины превращения от температуры; эта зависимость близка к линейной. Рис.3 иллюстрирует путь расчета  $E_{\text{min}}$  и  $E_{\text{max}}$  из экспериментальных данных зависимости глубины превращения от температуры. Результаты оценок  $E_{\text{min}}$  и  $E_{\text{max}}$  для реакции дегидратации представлены в табл.3.

Таблица 3

Оценки параметров  $E_{\text{min}}$  и  $E_{\text{max}}$  для реакции дегидратации радикала  $R_3$  в поликристаллических углеводах

Реакция	Соединение	$T_{\text{мин.}}$ К	$T_{\text{макс.}}$ К	$E_{\text{мин.}}$ кДж/моль	$E_{\text{макс.}}$ кДж/моль	$\Delta E$
$C(3) \rightarrow C(2)$	мономер α-глюкозы	130	200	37,6	62,7	25,1
	дигидрат трегалозы	210	300	62,7	92	29,3
	мономер мальтозы	270	350	83,7	117,1	33,4
	целлюлоза	300	380	92	117,1	25,1

$$E_{\text{min}} = RT_{\text{min}} \ln \left( \frac{K_B T}{h} \cdot i \right), \quad E_{\text{max}} = RT_{\text{max}} \ln \left( \frac{K_B T}{h} \cdot i \right).$$

Минимальная свободная энергия активации дегидратации радикала  $R_3$  в моногидрате глюкозы близка или не намного больше энергии активации этой реакции в растворах (согласно [4], при 140К,  $E = 46.5$  кДж/моль), где нет сдерживающего влияния кристаллического поля. Если для ориентировочной оценки принять, что энергия активации реакции дегидратации равна 33–37 кДж/моль, то для наиболее кинетически жесткой матрицы — целлюлозы, сдерживающий реакцию потенциал находится в пределах 58–84 кДж/моль, т.е. соизмерим с энергией кристаллической решетки или с теплотой плавления кристаллов углеводов [1].

## Գ-ՃԱՌԱՂԱՅԹՎԱԾ ՊԻՆԴ ԱԾԻԱՋՐԵՐԻ ԳԵՀԻԴՐԱՏՈՒՄԸ

Հ. Ո. ԱՔԱԴՅԱՆ, Ա. Հ. ԱՔԱԴՅԱՆ և Ա. Ս. ԱՊՐԵՍՅԱՆ

Հետազոտվել է  $\gamma$ -ճառագայթված պինդ միա-, երկ- և պոլի- ածխաջրերի, մասնավորապես  $\alpha$ - և  $\beta$ -գլյուկոզաների,  $\alpha$ -գլյուկոզայի մոնոհիդրատի,  $\beta$ -մալտոզայի, սրկալոզայի երկհիդրատի և էքյուլոզայի դեհիդրատացումը: Հայտնաբերված են այդ միացություններում ճառագայթման հետևանքով առաջացած առաջնային  $\alpha$ -հիդրօքսիլակիլ ուղիկայինների դեհիդրատացման զարգացման ուղղությունները և պայմանները:

Ցույց է արվել, որ առավել կարծր մատրիցաներում դեհիդրատացման ուսկյրայի ակտիվացման ազատ էներգիան համաչափելի է ածխաջրերի բյուրեղների բյուրեղապանցի էներգիայի կամ բյուրեղների հալման ջերմության հետ:

## THE DEHYDRATION OF $\gamma$ -IRRADIATED SOLID CARBOHYDRATES

G. V. ABAGHYAN, A. H. ABAGHYAN and A. S. APRESSYAN

Under the influence of acids and bases carbohydrates undergo numerous changes one of which is dehydration. However, in ordinary conditions, dehydration of carbohydrates is initiated also under the influence of light, heat and ionizing radiations. The process of dehydration with free-radical states proceeds with significantly low energy of activation. Therefore physical actions on carbohydrates, which proceed in free-radical mechanisms have an essential influence on the dehydration processes.

In our work the processes of of dehydration in solid  $\gamma$ -irradiated mono, di- and polysaccharides have been investigated. The condition and directions of the development of the reaction of dchydratation of the primary  $\alpha$ -hydroxyalkyl radicals, arising as a result of  $\gamma$ -irradiation of  $\alpha$ - and  $\beta$ -glucose,  $\beta$ -maltose, monohydrate of  $\alpha$ -glucose, dihydrate of trehalose and cellulose have been determined by the ESR method. It has been established that the processes of the dehydration of the radicals in four investigated carbohydrates – monohydrate of

glucose, dihydrate of trehalose, monohydrate of maltose and cellulose occur in different temperature intervals. These data are evidence of strong dependence of kinetic parameters of one and the same reaction on matrix properties. The kinetic nonequivalence of radicals with identical chemical structure is registered for all observed reactions, which expresses itself in the stepped form of kinetic curves.

The obtained results have been analysed from the point of view of kinetics of chemical reactions with wide dispersion of reaction ability. It has been shown, that in matrix, which are kinetically harder, the free energy of reaction of activation of dehydration is comparable with the energy of crystal lattice or with the melting heat of the carbohydrate crystals.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Кочетков Н.К., Бочков А.Ф., Дмитриев Б.А., Усов А.И., Чижов О.С., Шибаев В.Н. Химия углеводов, М., Химия, 1967, с.97.
- [2] Горохов Г.И., Абагян Г.В., Бутягин П.Ю. // Изв. вузов, Лесной журнал, 1965, №6, с.135.
- [3] Орешко В.Ф., Коротченко К.А. // ДАН СССР, 1960, т.133, №5, с.1219.
- [4] Абагян Г.В., Апресян А.С. // *Studia Biophys.*, 1977, т.64, №3, с.217.
- [5] Dizdaroglu M., Scherz H., von Sonntag C. // *Z.Naturforsch.*, 1972, т.27Б, №1, с.29.
- [6] Hudson C., Dole J. // *J. Am. Chem. Soc.*, 1917, т.39, с.320.
- [7] Бутягин П.Ю., Дубинская А.М., Радциг В.А. // *Успехи химии*, 1969, т.38, №4, с.593.
- [8] Абагян Г.В., Автореф. дисс. "Свободнорадикальные процессы при различных физических воздействиях на твердые углеводы и ДНК" доктор физ.-мат. наук, М., ИХФ АН СССР, 1985.
- [9] Абагян Г.В., Аташян С.М. // *Арм. хим. ж.*, 1987, т.40, №1, с.3.
- [10] Абагян Г.В. // *Арм. хим. ж.*, 1984, т.37, №5, с.287.
- [11] Lefebvre R., Maruani J. // *J. Chem. Phys.*, 1965, т.42, №5, с.1480.
- [12] Dizdaroglu M., Henneberg D., Neuwald K., Schomburg G., von Sonntag C. // *Z. Naturforsch.*, 1977, т.32Б, №2, с.213.
- [13] Лебедев Я.С. // *Кинетика и катализ*, 1978, т.19, №6, с.1367.