

УДК 539.196:547.458:53.082.7

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. В. Абагян

**Деградация глюкозы вблизи температуры плавления,
инициированная облучением**

(Представлено чл.-корр. АН Армянской ССР М. Л. Тер-Микаеляном 10/XI 1981)

Большие значения радиационно-химических выходов (G) кислот (^{1,2}) и конечных продуктов деградации (^{4,3}) в облученных углеводах указывают на возможность протекания цепных радикальных реакций, инициированных облучением. На самом деле известно (⁵), что реакции распада и дегидратации исходных, «первичных» углеводных радикалов могут приводить к образованию вторичных радикалов с α -атомами водорода, которые способны к отрыву атома H от исходной молекулы. Подтверждением этому являются наблюдения цепных реакций во фруктозе (⁶), моногидрате лактозы (⁷) и 2-дезоксирибозе (⁸). Можно полагать, что реакция вторичного радикала с C-H связями в исходной молекуле должна быть достаточно общей для большинства сахаров и отсутствие этой реакции может быть обусловлено следующими причинами: а) жесткостью матрицы (кристаллическая решетка, система водородных связей и т. д.); б) образованием вторичных, химически мало активных радикалов (тупиковых); в) наличием в системе примесей, способных оборвать цепь, например, лигнин в целлюлозе; г) наличием в системе воды, препятствующей развитию цепей. Первые две являются основными, ими также объясняется высокая стабильность свободных радикалов в кристаллических углеводах, инициированных облучением: в отсутствие влаги и кислорода радикалы устойчивы вплоть до температур плавления.

В настоящей работе предпринята попытка экспериментальной проверки вышесделанного предположения.

В качестве объекта исследования использовали коммерческие препараты безводной D-глюкозы, находящиеся в α -форме. Согласно нашим измерениям удельное вращение водного раствора препарата равнялось 106° (α -форма). Температура плавления 419°K .

Образцы облучали при 310°K интегральными дозами от 2 до 10 Мрад, мощность дозы варьировали в пределах $2 \cdot 10^{14}$ — $2,5 \cdot 10^{16}$ $\text{eV g}^{-1} \text{сек}^{-1}$. Перед облучением проводили тщательное обезвоживание образцов в условиях вакуума при 413 — 418°K . Кривые накопления и гребели радикалов в обезвоженном образце в условиях вакуума показаны на рис. 1.

Заключение о степени деградации глюкозы делали по количеству образовавшейся воды. Выделение воды определяли после прогрева об-

лученных образцов в интервале 373—413°K. В контрольном опыте по сбору воды в необлученном образце, предварительно обезвоженном при 413—418°K, после прогрева на 3—4° выше $T_{пл}$ выделения воды не наблюдалось. Вплоть до 383°K радиационно-химический выход воды (G_{H_2O}) не зависит от дозы и мощности дозы облучения, температуры прогрева и равен $G \approx 3$. Значение это сравнимо с данными, полученными другими авторами (9), облучавшими глюкозу при 300°K большими интегральными дозами: так, при 20 Мрад $G_{H_2O} = 2,96$, при 30 Мрад $G_{H_2O} = 3,62$. Выше 383°K—при 403 и 408°K, когда наблюдается значительное уменьшение концентрации радикалов в обезвоженном образце (рис. 1), выделение воды увеличивается. Зависимость G_{H_2O} от интегральной дозы облучения после прогрева образца при 403—408°K приведена на рис. 2. Наблюдаемые значения $G_{H_2O} = 70$, при термоотжиге образца выше 403°K, свидетельствуют, очевидно, о протекании цепных

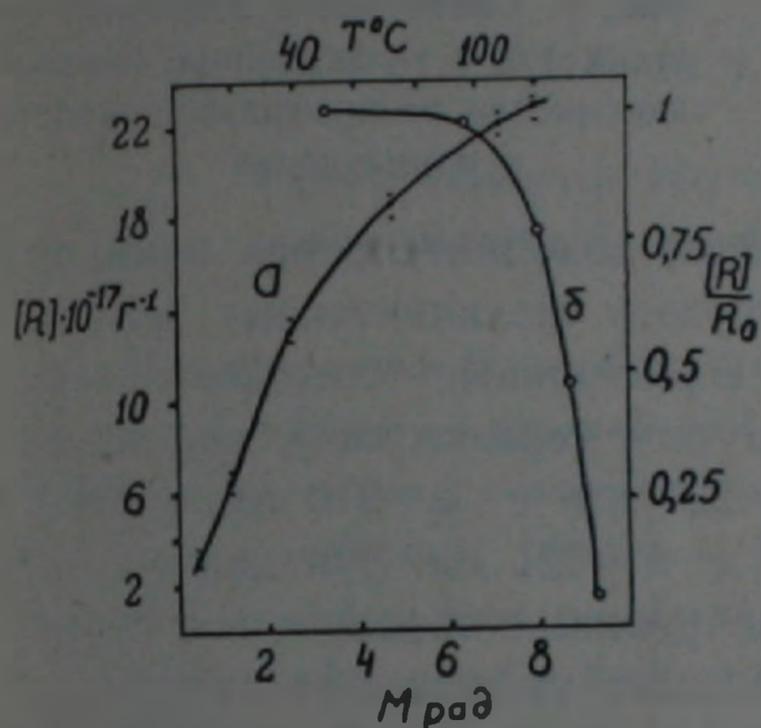


Рис. 1. Кривые накопления (а) и гибели (б) радикалов в обезвоженном образце, в вакууме

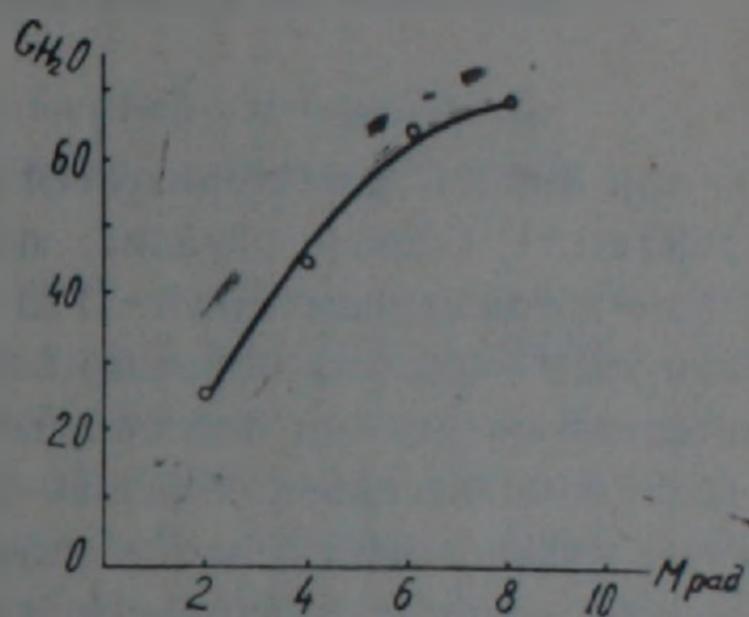


Рис. 2. Зависимость G_{H_2O} от интегральной дозы облучения при последующем термоотжиге образца при 403°K

радикальных реакций. В интервале $2 \cdot 10^{14} - 2,5 \cdot 10^{16} \text{ ev г}^{-1} \text{ сек}^{-1}$ выход G_{H_2O} от мощности дозы облучения не зависит.

Таким образом следует предположить, что протеканию радикальных реакций препятствуют именно жесткость решетки. Данное заключение можно проверить и другим способом—путем механического измельчения облученного образца, создавая в нем пластические деформации, которые будут способствовать протеканию реакции. Это нами было осуществлено при механическом измельчении образца глюкозы, предварительно обезвоженного в условиях вакуума при 418°K, а затем облученного при 310°K дозой 8 Мрад. Измельчение проводили в ампулах со стеклянными шарами на вибромельнице (10) при 300°K. Одновременно в пробирке, припаянной к рабочему сосуду (рис. 4), собирали выделяющуюся при реакции воду.

На рис. 3 изображен спектр ЭПР облученного при 10°K образца глюкозы до измельчения. Механическое измельчение образца сопровождается гибелью радикалов, без изменения формы спектра ЭПР. Уменьшение концентрации радикалов в зависимости от продолжительности измельчения представлено на рис. 4. После 240 мин измельчения, т. е. когда в образце свободные радикалы почти полностью по-

гибли, выход $G_{H_2O} = 10.5$. Данное значение в 3—4 раза превышает G_{H_2O} в случае, когда в системе отсутствуют пластические деформации.

Спектр ИК поглощения конечного продукта (облучение, термоот-

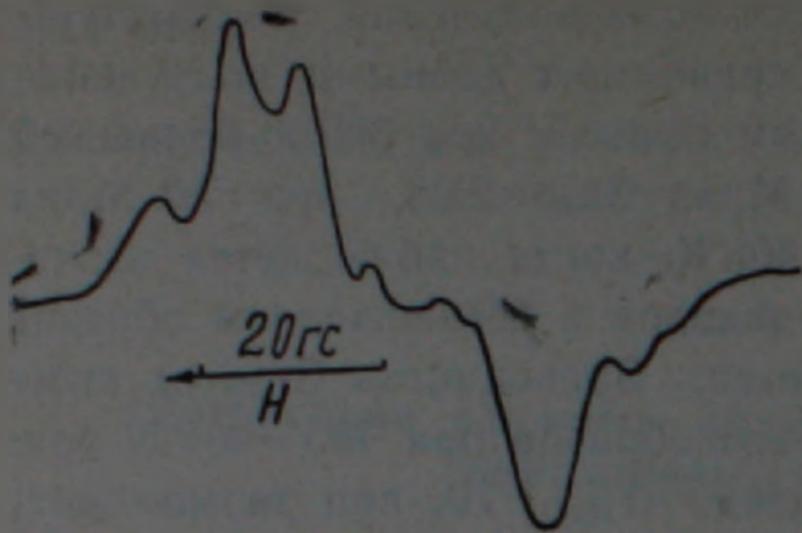


Рис. 3. Спектр ЭПР обезвоженной глюкозы, облученной при 310°К

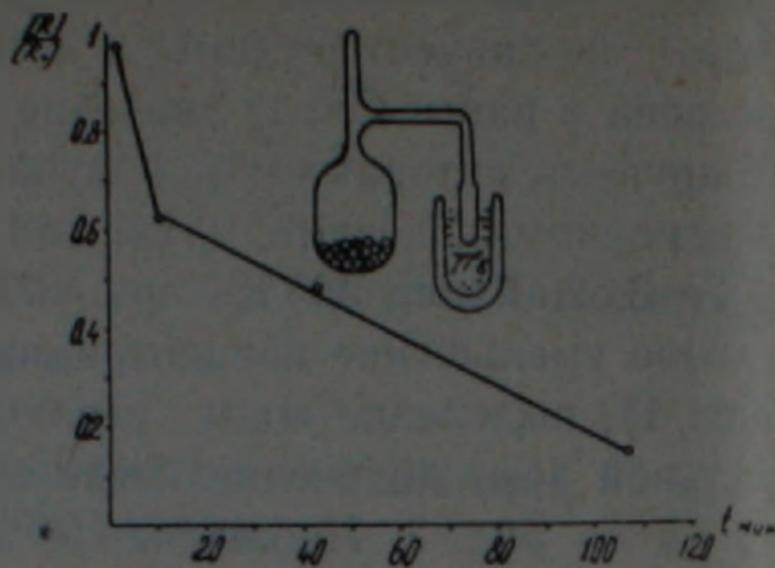


Рис. 4. Уменьшение концентрации радикалов в γ -облученной глюкозе зависимости от продолжительности в измельчения

жиг при 408°К) характеризуется наличием дополнительного пика при $\lambda = 1630 \text{ см}^{-1}$. Спектр образца, подвергнутого механическому измельчению,—поглощением при $\lambda = 1720 \text{ см}^{-1}$. Электронные спектры поглощения (200—400 нм) образца, подвергнутого термоотжигу, характеризуются двумя пиками поглощения: $\lambda_1 = 221 \text{ нм}$ и $\lambda_2 = 270 \text{ нм}$, а механически измельченного образца—одним, с $\lambda = 221 \text{ нм}$. Эти данные позволяют предположить, что в результате реакции образуется соединение, содержащее карбонильную группу. Более уверенно это можно утверждать в случае механически измельченного образца: $\lambda = 1720 \text{ см}^{-1}$ —характерное поглощение карбонильной группы. Смещение максимума поглощения в сторону коротких длин волн (1630 см^{-1}) в случае образца, подвергнутого термоотжигу, вероятно, можно объяснить наличием меж- и внутримолекулярных водородных связей, концентрации которых в случае механически измельченного образца очевидно минимальны.

Как известно, на начальной стадии радиационного поражения углеводов не исключено образование нескольких типов свободных радикалов, направления превращения которых определяются в основном первичной структурой углевода и свойствами матрицы. К настоящему времени методами ЭПР и анализа конечных продуктов радиационной дегградации установлены два основных направления внутримолекулярных превращений первичных радикалов⁽⁵⁾: реакции распада и гидролиза радикалов, сопровождающиеся раскрытием пиранозного цикла, и реакции дегидратации радикалов, при которых, вероятнее всего, циклическое строение углевода сохраняется. Следует отметить, что образующиеся в первом случае алкилзамещенные радикалы типа— $RC\dot{C}HOH$ и $RC\dot{C}H_2$ активны (подвижны) и наблюдаемые цепные реакции во фруктозе, моногидрате лактозы и 2-дезоксирибозе⁽⁶⁻⁸⁾ обусловлены ими. Спектры ЭПР, соответствующие этим радикалам, в моно- и дисахарах, даже при 77°К, не обнаружены, в то время как подвижность радикалов дегидратации, в которых циклическое строение радикала сохра-

няется, сильно ограничена решеткой, благодаря чему спектры ЭПР этих радикалов наблюдали при 77 и 300°K^(11,12). При температурах, близких к $T_{пл}$, а также пластических деформациях подвижность радикалов дегидратации возрастает, сопровождаясь их гибелью и соответственно возрастанием C_{H_2O} .

Таким образом, на основании вышесказанного можно утверждать, что радиационная деградация глюкозы при последующем термоотжиге вблизи температуры плавления протекает по цепному механизму, причем цепь ведут радикалы дегидратации. В результате этого процесса образуется соединение, содержащее карбонильную группу.

Институт физических
исследований Академии
наук Армянской ССР

Գ. Վ. ԱՔԱՂՅԱՆ

D-գլյուկոզայի ֆայնայումր հալման ջերմաստիճանի մոտակայքում պայմանավորված ճառագայթմամբ

Հետազոտված է γ -ճառագայթված D-գլյուկոզայի քայքայման մեխանիզմը: Հենվելով ռադիացոն-բիմիական ելքի և էՊՌ, ՈՒԿ և ՈՒՄ սպեկտրոսկոպիկ մեթոդներով ստացված տվյալների համադրության վրա, ցույց է տրված, որ գլյուկոզայի հետագա (հալման ջերմաստիճանին մոտ) տաքացմամբ պայմանավորված նրա ռադիացիոն քայքայումն ընթանում է շղթայական մեխանիզմով, ընդ որում շղթան զարգացնում են դեհիդրատացման ռադիկալները:

Այդ պրոցեսի արդյունքում գոյանում են կարբոքսիլ խումբ պարունակող միացություններ:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- ¹ G. O. Phillips, P. Baugh, Nature, 198, 282 (1963). ² G. O. Phillips P. J. Baugh, G. Löfroth, J. Chem. Soc. (A), 377 (1966). ³ N. U. Ahmed, P. J. Baugh, G. O. Phillips, J. Chem., Soc., 1305 (1972). ⁴ G. Löfroth, Int. J. Rad. Phys. Chem., 4, 277 (1972). ⁵ Г. В. Абагян, Арм. хим. журн., т. 32, № 10 (1981). ⁶ M. D. Dirdaroglu, J. Lettich, C. von Sonntag, Carbohydrate Res., 47, 15, (1976). ⁷ C. von Sonntag, M. Dizdaroglu, Z. Naturforsch., 28b, 367 (1973). ⁸ C. von Sonntag, K. Neuwald, M. Dizdaroglu, Rad. Res., 58, 1 (1974). ⁹ С. И. Гольдин, А. А. Ивко, Н. Т. Бондаренко и др., ДАН СССР, т. 228, 389 (1976). ¹⁰ Г. В. Абагян, П. Ю. Бутягин, Биофизика, т. 9, 180 (1964). ¹¹ Г. В. Абагян, А. С. Апресян, А. М. Дубинская, Журн. физ. химии, т. 50, 28 (1976). ¹² A. Gröslund, G. Löfroth, Acta Chem, Scand., 1329, 475 (1975).

