

Cinetica dispariției termice a radicalilor formați la iradierea acidului γ -aminobutiric (γ AMB)

MIHAI CONTINEANU^{1*}, ANA NEAC¹U², IULIA CONTINEANU²

¹Universitatea București, Facultatea de Chimie, B-dul Regina Elisabeta, Nr. 4-12, 030018, București, România

²Institutul de Chimie Fizică I.G. Murgulescu, Splaiul Independenței, Nr. 202, 060021, București, România

An EPR study of the paramagnetic centers formed by irradiation of polycrystalline γ aminobutiric acid was made. In the EPR spectra of the γ irradiated powder samples at room temperature, the presence of two types of radicals was observed. The kinetics of thermal annealing of radicals have been studied. A mechanism for radiolysis is proposed.

Keywords: thermal annealing, hyperfine splitting, unpaired electron, paramagnetic centers

Interesul iradierii aminoacizilor în stare solidă, are o dublă importanță: pe de o parte datorită folosirii unora ca sisteme dozimetrice aplicând spectroscopia de RES [1] și pe de altă parte, datorită rolului important pe care-l au aminoacizii în procesele biochimice [2].

Din analiza numeroaselor studii de radioliză, în stare solidă, ale glicinei și alaninei [3,4] a rezultat că, în general, aminoacizii au o comportare chimică complexă la acțiunea radiațiilor datorită trapării simultane a mai multor radicali liberi formați prin iradiere și identificați la diferite temperaturi. Investigațiile efectuate asupra α -aminoacizilor iradiați la temperaturi scăzute (4.2 K și 77 K) care prezintă o structură simplă au permis identificarea produșilor de oxidare și reducere ca specii radicalice primare.

Ridicând temperatura peste 77 K s-a constatat modificarea structurii spectrelor dovedind că radicali stabili la temperatura camerei se formează printr-o serie de reacții care implică alte entități paramagnetice a căror structură a fost stabilită cu multă dificultate. Deși structura chimică a radicalilor formați la iradierea α -aminoacizilor, în stare solidă, este bine stabilită datorită numeroaselor investigații folosind spectroscopia de RES, totuși mecanismul lor de formare nu poate fi extins și la ω -aminoacizi, cum ar fi β -alanina, cel mai simplu și respectiv acidul γ AMB.

Partea experimentală

Pentru radioliză s-au folosit probe policristaline de acid γ aminobutiric (γ AMB) furnizat de firma Merck. Iradierile au fost efectuate la temperatura camerei cu o sursă de radiații gama emise de ^{137}Cs având în prezent activitatea de 850 Ci. Doza debită a fost de $4,2 \cdot 10^2$ Gy/h. Spectrele RPE s-au înregistrat la un spectograf ART -6 (IFIN Măgurele) care operează în baza X având modulația în înalta frecvență 100 kHz. Factorii de despicare spectroscopică au fost determinați folosind ionul de Mn^{2+} în matrice de CaO.

Rezultate și discuții

Prin iradiere la temperatura camerei a acidului γ AMB, în stare solidă policristalină se înregistrează spectre complexe alcătuite din mai multe componente (fig. 1).

Spectrul din figura 1 este caracterizat de un factor $g=2,0592$ și o lărgime totală $\Delta H=6,8$ mT.

Acumularea cu doza absorbită a radicalilor formați la iradierea acidului γ AMB este redată în figura 2 (doza debită

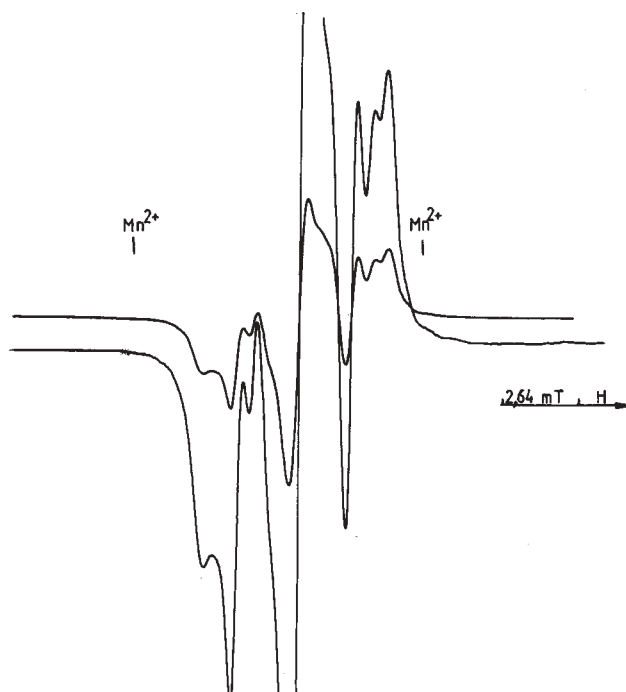


Fig. 1. Spectrul RPE al unei probe policristaline de acid γ AMB iradiată cu o doză de $5 \cdot 10^3$ Gy, înregistrat cu două amplificări

$4,2 \cdot 10^2$ Gy/h), prin reprezentarea intensității semnalului central (unități arbitrare) funcție de timpul de iradiere.

Din figura 2 rezultă că, până la o doză de $2 \cdot 10^4$ Gy concentrația de radicali crește liniar cu doza de iradiere după care urmează o ușoară scădere, fără a se atinge un palier. Creșterea liniară a intensității semnalului constituie o dovadă că acest aminoacid ar putea fi folosit ca sistem dozimetric, comportare similară cu L- α -alanină unde domeniul de proporționalitate este cuprins între 1 și 10^4 Gy [1]. Scăderea concentrației de radicali la doze mai mari de $2 \cdot 10^4$ Gy dovedește că de la această doză procesul radiolitic implică nu numai formarea dar și dispariția radicalilor, acesta din urmă fiind preponderent.

În figura 3 este redat spectrul RPE al unei probe iradiată de acid γ AMB pentru a fi comparat cu spectrul aceleiași probe după încălzire 20 min la 125°C.

Din figura 3 se constată că, scăderea liniei centrale a spectrului RPE a probei încălzite este însoțită de apariția

* email: mihconti@yahoo.com

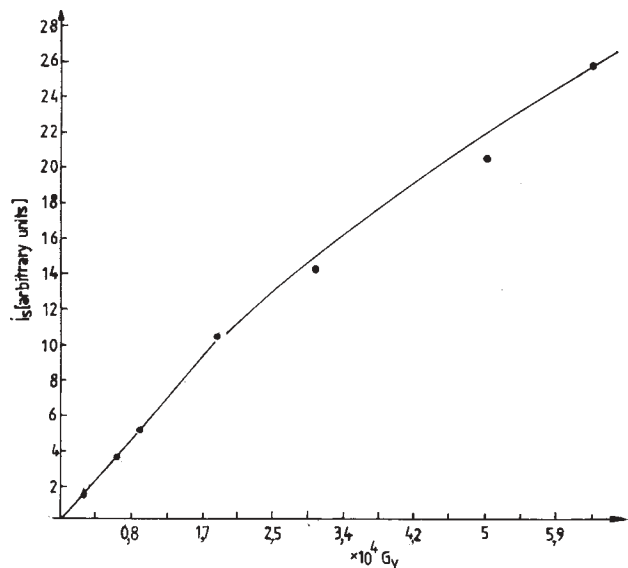


Fig. 2 Variația intensității semnalului RPE funcție de timpul de iradiere (doza debit 4,2·10²Gy/h)

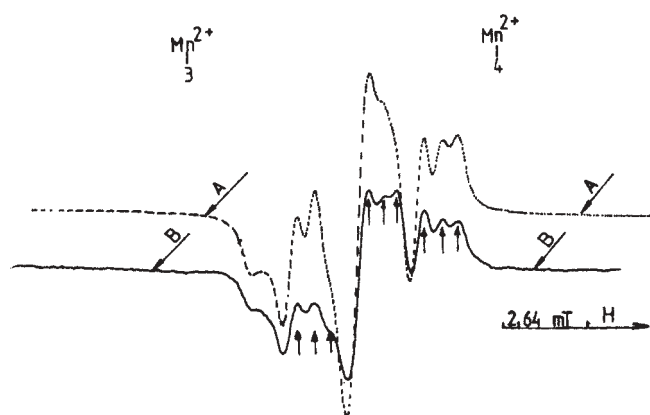


Fig. 3A. Spectrul RPE al unei probe de acid βAMB iradiată la temperatura camerei cu o doză de 5,4 · 10⁴ Gy; 3B. Spectrul aceleiași probe după încălzire timp de 200 min la 125°C

unor despicări hiperfine suplimentare. Această modificare a structurii spectrului probei iradiate și încălzite fiind un proces ireversibil, constituie o dovadă că prin iradiere se formează cel puțin două entități radicalice ale căror spectre se suprapun.

Identificarea centrilor paramagnetici din structura spectrului RPE este o operație dificilă, deoarece aminoacidul fiind iradiat în stare policristalină se formează radicali orientați la întâmplare față de câmpul magnetic aplicat din exterior și, de aceea, contribuția izotropă la cuplarea hiperfină va produce o creștere considerabilă a lărgimii liniilor spectrale, însoțită și de acoperirea acestora, împiedicând identificarea lor. În plus, liniile spectrale se vor lărgi diferit, astfel încât se va modifica și intensitatea lor relativă, iar liniile care inițial au fost largi s-ar putea să nu mai fie observabile.

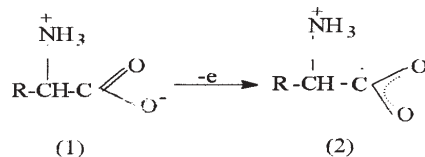
Spectrul din figura 1 este complex fiind rezultatul suprapunerii a două spectre care provin de la doi radicali liberi, un singlet cu electronul impar pe atomul de carbon care se suprapune peste componenta centrală a spectrului intens sub formă de triplet produs de alt radical.

Mecanismul de radioliză

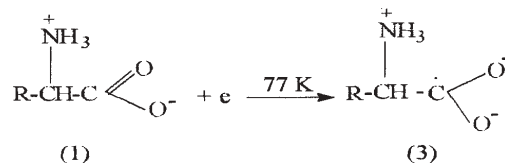
Pe baza informațiilor din literatură [5,6] se prezintă mecanismul radiolizei aminoacizilor. Se va analiza situația generalizată de α aminoacid (1), unde R reprezintă radicalul alchil sau atomul de hidrogen. Este cunoscut că cele două grupe funcționale ale aminoacizilor, în timpul

cristalizării se neutralizează reciproc și realizează o structură de amfion.[7].

S-a stabilit experimental că la iradierea oricărui aminoacid în stare solidă este expulzat un electron din grupa carboxil cu formarea unui radical-cation (2), care constituie specia oxidată primară.

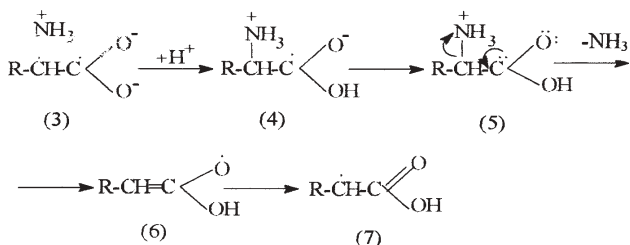


Electronul expulzat după ce își pierde treptat întreaga energie cinetică este captat de o moleculă nedescompusă de aminoacid formând radical-anionul cu structura (3).



Poziția de adăugire preferată a electronului este tot oxigenul grupei carboxil datorită electronegativității oxigenului. Adăugirea electronului la molecula de aminoacid este, prin definiție un proces de reducere. S-a constatat experimental că radical-anionul (3) având electronul impar localizat pe atomul de carbon al grupei carboxil interacționează și cu protonii atomului de carbon α, realizând structură hiperfină în spectrul RPE. Reacțiile întreprinse de radicalii (2) și (3) prin ridicarea temperaturii de la 77 K determină formarea altor centri paramagnetici identificați prin RES și ENDOR [8]. Căile de reacție sunt denumite: oxidată pentru radicalul (2) și redusă pentru radicalul (3).

Etapele prezentate pentru cele două căi au caracter general, deoarece au loc la toți aminoacizii iradiați în fază solidă. În literatură există studii de RES numai pentru: glicină [9], alanină [10], valină [11], izovalină [12] și acid aminoizobutiric[13,14].



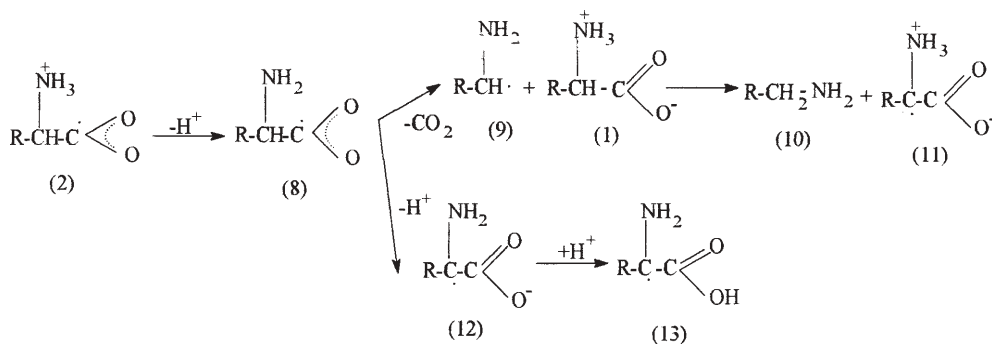
Schema 1

Calea redusă (schema I)

Cercetările efectuate au stabilit că cei doi atomi de oxigen ai radicalului (3) realizează trei legături de hidrogen cu grupele amino ale moleculelor vecine [15]. Creșterea sarcinii negative pe atomii de oxigen ai grupei carboxil din radicalul (3) produce creșterea atracției dintre un atom de oxigen și un proton al grupei amino vecină cu care realizează legături de hidrogen.

Miyagawa [16] a stabilit că protonarea este un proces stereospecific, deoarece se produce numai la unul din atomii de oxigen ai grupei carboxil. Aceasta dovedește că cei doi atomi de oxigen ai radicalului (3) sunt echivalenți chimic, dar nu cristalografic [17].

Un proton de la o grupă NH_3^+ a unei molecule vecine, este transferat prin intermediul celei mai scurte legături de hidrogen unui atom de oxigen al radicalului (3), pentru a-i compensa surplusul de sarcină negativă, rezultând radical-anionul (4).



Schema 2

Prin încălzirea probei iradiate la temperatura camerei radicalul (4) dispare, fiind înlocuit cu radicalul (7) rezultând speciile intermediare (5) și (6). Formarea radicalului (7) este o dovadă că legătura realizată de grupa $^+NH_3$ se poate rupe. Radicalul (7) este stabil la temperatura camerei și a fost pus în evidență la toți aminoacizii iradiați, în stare solidă, studiați până în prezent [18]. Trebuie precizat că etapele procesului de dezaminare (schema I) sunt comune tuturor aminoacizilor datorită similitudinii structurii lor moleculare [19].

Calea oxidată (schema II)

Specia oxidată (2) trebuie acceptată, deoarece formarea ei constituie complementara speciei reduse (3). Specia oxidată (2) este un radical cation care se deprotonează spontan, prin ruperea celei mai scurte legături de hidrogen a grupei amino [15]. Rezultatul deprotonării este radicalul cu structura (8) identificat în cazul alaninei [20, 21].

Transformarea radicalului (8) în produși stabili la temperatura camerei are loc pe două căi:

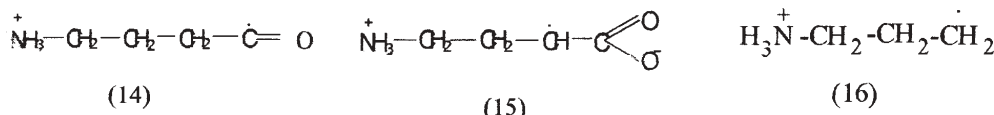
a. Una din căi este procesul de decarboxilare [22] a entității (8) și formarea radicalului stabil (9). Acest radical nu a fost identificat în cazul α alaninei, dar formarea lui este susținută de punerea în evidență a CO_2 , prin cromatografie gazoasă [23]. Radicalul (9) extrage un atom de hidrogen de la carbonul α al unei molecule vecine creând radicalul (11) stabil și identificat la temperatura camerei [24, 25].

b. A doua cale [26, 27] este deprotonarea spontană a radicalului (8) la atomul de carbon α , proces urmat de formarea radicalului instabil (12) care se stabilizează prin protonarea grupei carboxil și transformarea în radicalul (13).

În literatura de specialitate nu există nici o lucrare despre radioliza acidului γ AMB dar, pentru a justifica structura speciilor radicalice identificate în prezentul studiu se vor folosi informațiile referitoare la β -alanină având structura chimică similară cu a acidului γ AMB.

Efectuând iradierea monocristalelor de β -alanină și acidul ϵ -aminocaproic la 4,2 K, Box și Budzinski [28] au identificat un produs de reducere și unul de oxidare, ultima entitate s-a presupus că rezultă din decarboxilarea speciei oxidate primare (2). Ulterior, Close și colaboratorii [29] iradiind β alanină la temperatura camerei au identificat trei radicali liberi, stabili la această temperatură.

Structurile similare formate la iradierea acidului γ AMB sunt:



Formarea acestor entități radicalice implică în mod obligatoriu existența în procesul radiolitic primar a speciei oxidate cu structura (2) și a celei reduse cu structura (4).

Precizarea importantă care trebuie făcută este următoarea: prin iradierea tuturor α aminoacizilor specia redusă dispare numai prin dezaminare (schema 1). În schimb, dispunerea în poziția β a grupei amino face ca dezaminarea radical-anionului protonat să nu mai fie posibilă [30]. S-a constatat experimental [31] că prin iradierea β alaninei specia redusă nu elimină NH_3 ci anionul OH^- sub formă de H_2O în urma captării unui proton de la o grupă amino vecină, rezultând un radical pe grupa carbonil. Acest proces este analogul dezaminării α aminoacizilor și caracterizează radioliza acizilor carboxilici unde specia redusă se convertește în radicalul $-C=O$ [32].

În prezentul studiu, prin iradierea acidului γ AMB se înregistrează spectre RPE a căror structură confirmă formarea, în modul arătat, a radicalului cu structura (14).

În ceea ce privește radicalul (15) fiind similar cu (11) se formează pe aceeași cale cu cea prezentată în schema II. Radicalul (16) este un produs care rezultă direct din specia oxidată primară similară cu (2) care, fiind instabilă, se decarboxilează, iar grupa aminică rămâne blocată prin legăturile de hidrogen realizate cu moleculele vecine. Dacă la iradierea α aminoacizilor specia oxidată primară efectuează reacțiile prezentate în schema II, la iradierea β alaninei, acidului ϵ aminocaproic și respectiv a acidului γ AMB (radicalul 16) este o entitate stabilă la temperatura camerei. La acest radical legăturile formate de atomul de carbon, purtătorul electronului impar, sunt coplanare cu orbitalul $2p\pi$ al electronului impar.

Spectrele RPE ale probelor iradiate de acid γ AMB sunt rezultatul suprapunerii spectrelor radicalilor cu structurile (14) și (16). Într-adevăr, spectrul de trei componente intense aflate în raportul 1:2:1 se datorează interacției electronului impar cu doi protoni echivalenți ai atomului de carbon α din radicalul (16) cu constantă mare de cuplare. Din spectrul prezentat în figura 3 se constată că fiecare componentă are tendința să se despică în trei datorită interacției cu doi protoni neechivalenți din poziția β ai radicalului (16) cu constantă de cuplare mică. Dacă la iradierea acidului γ AMB radicalul (16) este specia radicalică preponderentă în schimb în cazul β alaninei radicalul preponderent este cel cu structura (15) rezultat din extragerea unui atom de hidrogen de la carbonul α al unei molecule vecine. Astfel se explică preponderența mică de radicali cu structura (16) constatată de Close și colaboratorii [29] în cazul β alaninei.

Modificarea structurii componentei centrale (fig. 3) după încălzirea probei iradiate la temperaturi peste $120^\circ C$ se datorează dispariției radicalului din spectrul sub formă

de singlet ce aparține entității (14) cu densitatea electronului impar localizată în orbitalul σ format în urma expulzării grupe OH situație similară cu radioliza acidului succinic [32]. Este posibil ca σ să fie specia cu structura (15) care este preponderentă în cazul β alaninei, să se formeze în proporție mică, dar în condițiile noastre de lucru este greu de detectat. Electronul impar interacționând cu un proton spectrul respectiv ar trebui să fie dublet.

În spectrul din figura 3b, măsurând distanța dintre linia centrală și cele două linii adiacente situate de ambele părți se obține o valoare de 2 mT. Despicarea hiperfină în trei componente a fiecăreia din ele este de 0,53 mT. Spectrul RES experimental se poate reconstitui trasând trei linii verticale cu intensitatea relativă 1:2:1, separate între ele cu 2 mT. Apoi fiecare linie se va despică în trei cu o valoare mult mai mică de 0,53 mT. Se obține astfel o structură hiperfină de 9 componente, în concordanță cu spectrul înregistrat experimental.

Cinetica dispariției termice a radicalilor

Stabilitatea termică a radicalilor formați, la temperatura camerei, prin iradierea în stare policristalină a acidului γ AMB, a necesitat trasarea, mai întâi, a izocroniei de reacție. În acest scop o probă iradiată a fost încălzită treptat timp de 5 min din 10°C în 10°C, la temperaturi cuprinse între temperatura camerei și cea de dispariție totală a radicalilor. După fiecare încălzire izotermă s-au înregistrat spectrele RPE în aceleași condiții. În figura 4 este reprezentată variația intensității semnalului funcție de temperatura de încălzire pentru o probă iradiată cu o doză de $4 \cdot 10^3$ Gy.

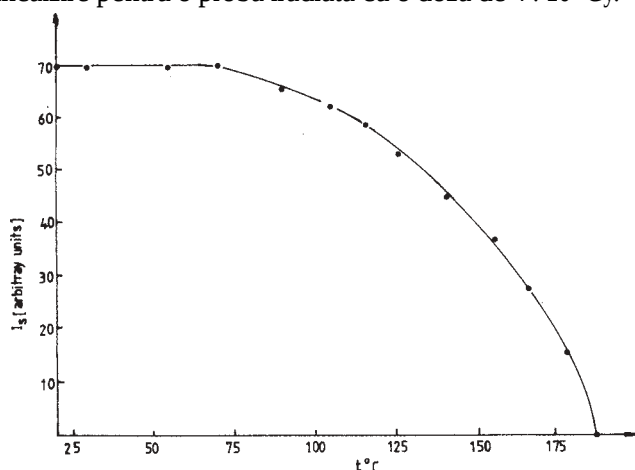


Fig. 4. Variația izocronă a intensității semnalului RPE (unități arbitrare) funcție de temperatura de încălzire a unei probe iradiată ($4 \cdot 10^3$ Gy) de acid γ AMB

Din figura 4 se constată că centrul paramagnetic începe să dispară de la 75°C, iar dispariția completă, în condițiile menționate, are loc la 180°C. Cinetica recombinației termice a radicalilor a fost efectuată pe intervalul de temperatură indicat de izocrona de reacție. Temperaturile la care s-a urmărit variația izotermă a intensității semnalului RPE, au îndeplinit două condiții: reacția să decurgă în proporție de peste 50% și, totodată, procesul de dispariție să nu se desfășoare prea repede, deoarece ar fi însoțit de erori experimentale mari. Trasarea fiecărei curbe s-a realizat înregistrând intensitatea semnalului RPE funcție de timpul de încălzire izotermă.

În figura 5 este reprezentată intensitatea relativă a semnalului (I/I_0) funcție de timp.

Graficele din figura 5 arată că scăderea în timp a concentrației de radicali se face cu atât mai repede cu cât temperatura este mai ridicată, constatare pusă în evidență prin forma curbelor la începutul procesului de încălzire.

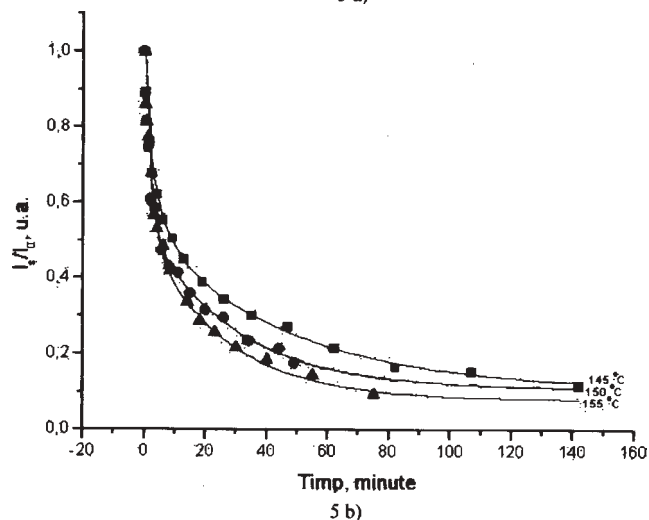
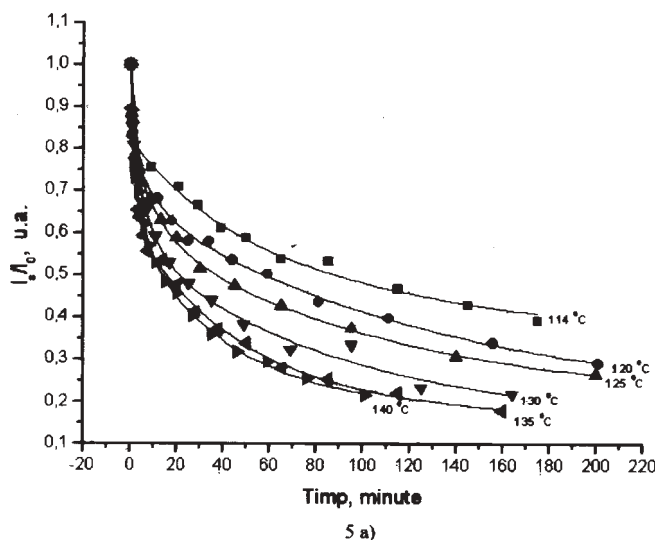


Fig. 5a. Variația intensității semnalului RPE a probelor iradiate și încălzite izoterm la temperaturi cuprinse între 114-140°C

5b. Variația intensității semnalului RPE a probelor iradiate și încălzite izoterm la temperaturi cuprinse între 145-155°C

Se mai observă că toate curbele tind către un palier, situat cu atât mai jos, cu cât temperatura este mai ridicată. Atingerea palierului sugerează că la fiecare temperatură mai rămân radicali trapaji în rețeaua cristalină, în locurile în care s-au format inițial și care nu dispar prin încălzire. Această comportare dovedește că energia termică primită din exterior este mai mică decât cea de legătură cu atomii care-i înconjoară. Centrii paramagnetici fiind trapaji diferit în rețeaua cristalină au rezistență termică diferită.

Intensitatea relativă a semnalelor RPE fiind proporțională cu concentrația de radicali s-a încercat verificarea ecuațiilor integrale cunoscute din cinetica formală, și s-au constatat următoarele:

- pentru temperaturile cuprinse între 114°C și 140°C s-au obținut drepte pentru reprezentarea grafică $(I/I_0)^{-2}$ funcție de timpul de încălzire. Aceasta dovedește că radicalii dispar după o cinetică de ordinul trei. În figura 6 se exemplifică această reprezentare pentru temperatura de 140°C;

- pentru temperaturile cuprinse în domeniul 145°-160°C s-au obținut drepte din reprezentarea $(I/I_0)^{-1}$ funcție de timp dovedind că dispariția radicalilor verifică o cinetică de ordinul doi. În figura 7 se exemplifică reprezentarea corespunzătoare ordinului doi pentru temperatura de 155°C. Din pantele dreptelor la temperaturile la care s-a lucrat, s-au calculat constantele de viteză ale căror valori sunt trecute în tabelul 1.

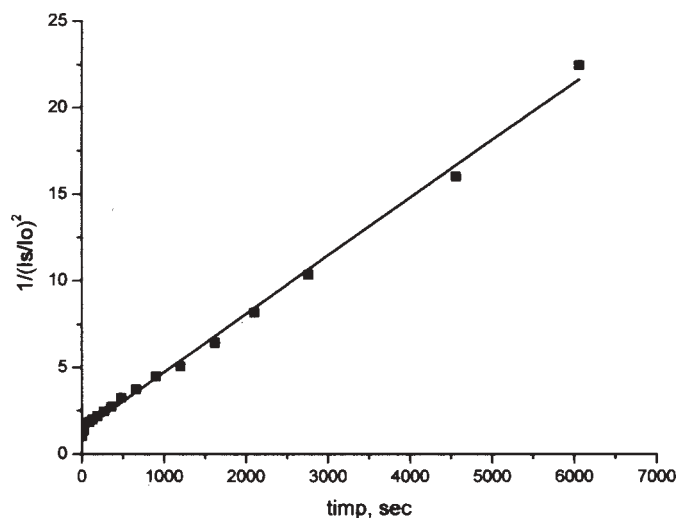


Fig. 6. Variația raportului $(I_s/I_0)^2$ în funcție de timpul de încălzire izotermă la temperatura de 140 °C

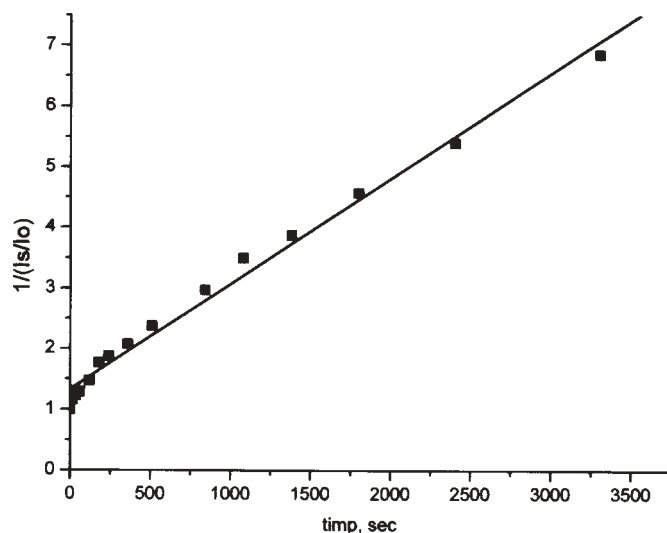


Fig. 7. Reprezentarea grafică a raportului $(I_s/I_0)^{-1}$ în funcție de timpul de încălzire izotermă la temperatura de 155 °C

Tabelul 1
VALORILE CONSTANTELOR DE VITEZĂ PENTRU DISPARIȚIA TERMICĂ A RADICALILOR FORMABI LA IRADIAREA ACIDULUI γ AMB

Cinetica de ordinul trei

T(K)	$1/T(K^{-1}) \cdot 10^3$	$k \cdot 10^4$	$\lg k + 4$
387	2,583	4,55	0,656
393	2,544	8,04	0,905
398	2,512	12,76	1,106
403	2,481	20,19	1,305
408	2,451	28,88	1,461
413	2,421	33,56	1,526

Cinetica de ordinul doi

T(K)	$1/T(K^{-1}) \cdot 10^3$	$k \cdot 10^4$	$\lg k + 4$
418	2,392	9,27	0,967
423	2,364	13,04	1,117
428	2,336	17,38	1,24

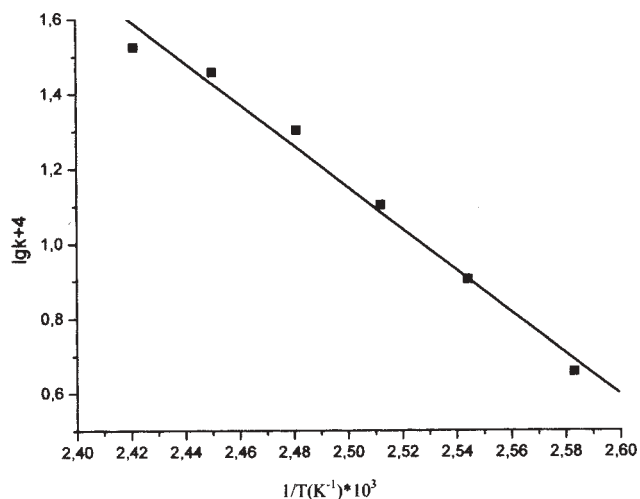


Fig. 8. Reprezentarea Arrhenius pentru cinetica de ordinul 3

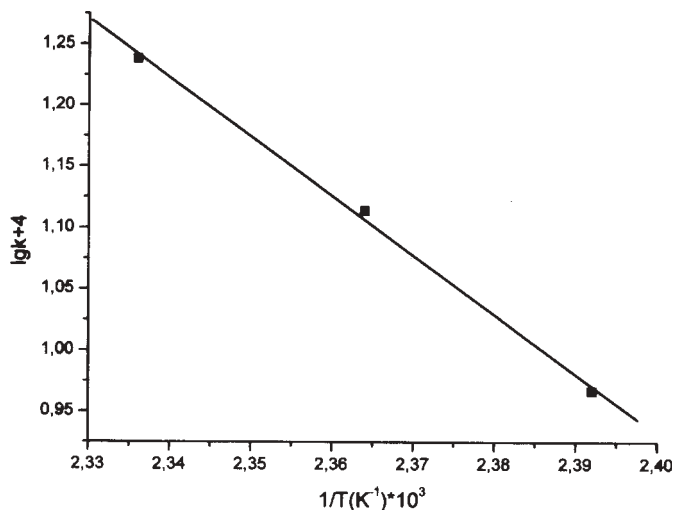


Fig. 9. Reprezentarea Arrhenius pentru cinetica de ordinul 2

Tabelul 2
VALORILE ENERGIIILOR DE ACTIVARE, ALE FACTORILOR PREEXPONENȚIALI ȘI ALE ENTROPIILOR DE ACTIVARE
PENTRU DISPARIȚIA TERMICĂ A RADICALILOR FORMAȚI LA IRADIAREA ACIDULUI γ AMB

	Ordin 3	Ordin 2
Energie de activare (kJ/mol)	106,4±0,9	92,6±0,2
Factor preexponențial	1,14.10 ¹⁵	4,2.10 ¹²
Entropie de activare (J/mol)	15,9	-22,7

Cu datele cinetice din tabelul 1 s-au efectuat reprezentările tip Arrhenius, prezentate în figurile 8 și 9, pentru cele două ordine.

Din pantele dreptelor s-au calculat valorile energiilor de activare și a factorilor preexponențiali prezentate în tabelul 2. Cunoșcând factorii preexponențiali s-au calculat entropiile de activare cu formula:

$$\Delta S^* = R \left[\ln \frac{Ah}{k_B T} - m \right]$$

unde: $h = 6,625 \cdot 10^{-34}$ J.s, $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K, $R = 8,31$ J/mol.K și $m = 3$ și 2

Din tabelul 2 se observă că cinetica de ordinul 3 este caracterizată de un factor preexponențial mare și o entropie de activare pozitivă. La reacția de ordinul doi situația este opusă, factorul preexponențial este de 10³ ori mai mic, iar entropia de activare este negativă. După cum se știe, entropia de activare furnizează cea mai bună informație despre structura stării de tranziție. Valoarea pozitivă a entropiei pentru procesul de ordinul trei înseamnă că entropia complexului activat este mai mare decât a reactanților, ceea ce denotă că legăturile formate în complexul activat sunt mai slabe decât în reactanți.

În reacția bimoleculară, complexul activat se formează prin asocierea a doi radicali și este însoțit de pierderea gradelor de libertate de translație și rotație, astfel că entropia de activare este negativă. Scăderea entropiei de activare echivalează cu trecerea reactanților la o configurație mai ordonată, care se datorește recombinației radicalilor.

Concluzii

Lucrarea prezintă cinetica dispariției termice a radicalilor formați la iradierea acidului γ AMB sub formă policristalină.

Spectrele RPE înregistrate la temperatura camerei sunt rezultatul suprapunerii a două entități radicalice. Specia preponderentă și cu rezistență termică mare se formează, în procesul radiolitic, prin decarboxilarea aminoacidului. Din studiul cinetic efectuat a rezultat că ordinul de reacție al procesului de anelare termică scade cu creșterea temperaturii. S-au determinat energiile și entropiile de activare caracteristice acestui proces.

Bibliografie

- 1.BERGSTRAND, E.S. HOLE, E.O., SAGSTUEN, E. Appl.Rad.Isot., **49**, 1998, p. 845
- 2.WEILAND, B., HUTTERMANN, J.,Int.Radiat.Biol.,**76**, 2000, p. 1075
- 3.SANDERUD, A., SAGSTUEN, E., J.Phys.Chem., B, **102**, 1998, p. 9353
- 4.SAGSTUEN, E., HOLE, E.O., HAUGEDAL, S.R., NELSON, W.H., J. Phys. Chem. A, **101**, 1997, p. 9763
- 5.KURODA, S., MIYAGAWA, I., J. Chem. Phys., **76**, 1982, p. 3933
- 6.CIESIELSKI, B., WIELOPOLSKI, L., Radiat.Res., **140**, 1994, p.105
- 7.BRUSTOLON, W., SEGRE, U., Appl. Mag. Reson., **7**, 1995, p. 405
- 8.BAN, F., WETMORE, S.D., BOYD, R.I., J.Phys. Chem., A, **403**, 1999, p. 4303
- 9.SAGSTUEN, E., SANDERUD, A., HOLE, E. O., Radiat.Res., **162**, 2004, p.52
- 10.SINCLAIR, J. W., HANNA, M. W., J. Chem. Phys., **50**, 1969, p. 2125
- 11.BOX, H.C., FREUND H.G., BUDZINSKI, E.E., J.Chem.Phys., **46**, 1, 1968, p. 4470
- 12.MAKINO, K., RIESZ, P., Int. J.Radiat. Biol., **41**, 66, 1982, p. 615
13. WELLS, J.W., BOX, H.C., J. Chem. Phys., **46**, 1967, p. 2935
14. BOX, H.C., FREUND, H.G., J.Chem.Phys., **44**, 1966, p. 2345
- 15.MUTO, H., IWASAKI, M., J. Chem. Phys., **59**, 1973, p. 4821
16. MIYAGAWA, I., TAMURA, N., COOK Jr. J. W., J.Chem. Phys., **51**, 1969, p. 3520
- 17.DUNITZ, J. D., RYAN, R.R., Acta Crystallogr., **21**, 1966, p. 617
- 18.KURODA, S.I., MIYAGAWA, I., J. Chem. Phys., **73**, 1982, p. 3933
- 19.SINCLAIR, J., W., HANNA, M. W., J. Chem. Phys., **71**, 1967, p. 84
- 20.FRIDAY, E.A., MIYAGAWA, I., J. Chem. Phys., **55**, 1971, p. 3589
- 21.MINEGISHI, A., J.Phys.Chem., **59**, 1977, p. 1688
- 22.LUND, A., NILSSON, G., SAMSKOG, P.O., Rad. Phys. Chem., **27**, 1986, p. 111
- 23.GOTTSCHALL, C., TOLBERT, B., Advan.Chem.Ser., **1**, 1968, p. 374
- 24.SMITH, C.L., POOLE, C.P.JR., FARACH, H. A., J. Chem. Phys., **74**, 2, 1981, p. 993
- 25.SAGSTUEN, E., HOLE, E.O., HAUGEDAL, S.R., Nucleonika, **42**, 1977, p. 553
26. BUGAY, A.A., ONISCHUK, V.A., PETRENKO T.L.,Appl. Rad.Isot, **52**, 2000, p. 1189
- 27.PETRENKO, T.L., J.Phys.Chem. A, **106**, 2002, p. 149
- 28.BOX, H.C., BUDZINSKI, E.E., J.Chem. Phys., **55**, 1971, p. 2446
- 29.CLOSE, D.M., FOUSE, G.W., BERNHARD, W.A., J. Chem.Phys., **70**, 1979, p. 50
- 30.SEVILA, J.M., J.Phys.Chem., **74**, 1970, p. 2096
- 31.NETA, P., FESENDEN, R.W., J. Phys.Chem.,**74**,11, 1970, p. 2263
- 32.YIM, M.B., KLINCK, R.E., J.Chem.Phys., **60**, 2, 1974, p.538

Intrat în redacție: 16.04.2007

