

УДК 547.455.6

ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА УТВОРЕННЯ ПРОМІЖНИХ СПОЛУК В РЕАКЦІЇ КИСЛОТНОГО РОЗКЛАДУ D-ГЛЮКОЗИ

В.М. РУДЕНКО

Національний авіаційний університет, м. Київ

В статті розглянуті питання впливу температури на перебіг ранніх стадій реакції розкладу D-глюкози у водних розчинах в діапазоні шкали значень pH (1,0–7,0). Методом КР-спектроскопії показано, що в межах температур 20–95 °С спостерігається зміння концентрації проміжних карбонільвмісних сполук (ν 1740–1710 cm^{-1}), що припускає певну послідовність перетворень ранніх стадій реакції розкладу D-глюкози. Методом УФ-спектроскопії показано, що утворення проміжних сполук ранніх стадій реакції розкладу D-глюкози [ненасичених карбонільвмісних сполук, в тому числі ненасичених озонів (λ_{max} 225 нм) і карбонільвмісних сполук (λ_{max} 280–285 нм)] інтенсивно зростає в інтервалі температур 80–95 °С за всіх значень pH . Показано, що при pH 3,0 у досліджуваних температурних межах всі процеси, що відбуваються на ранніх стадіях реакції кислотного розкладу D-глюкози, помітно сповільнені.

Ключові слова: D-глюкоза, розклад, температурна шкала, кисле середовище, ранні стадії, проміжні ненасичені карбонільвмісні продукти, проміжні карбонільвмісні продукти, КР-спектроскопія, УФ-спектроскопія.

В розведених кислих розчинах перетворення редуруючих сахарів відбувається за ендіольним механізмом перегрупування Лобрі де Бруин-Альберда ван Екенштейна [1], з послідовною енолізацією, ізомеризацією, дегідратацією, фрагментацією (рис. 1) і закінчується процес реакціями поліконденсації, полімеризації з утворенням пігментів.

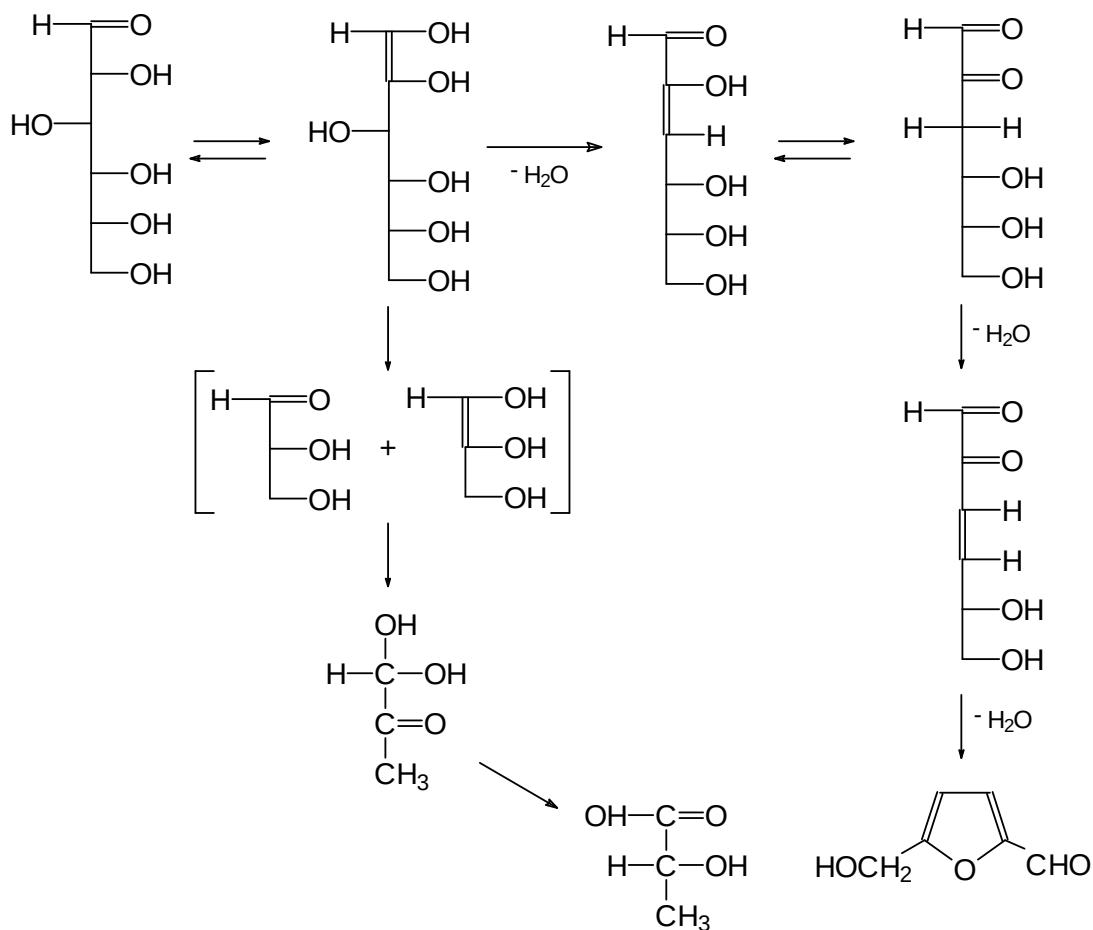


Рис. 1. Схема розкладу редукуючих сахарів у кислому середовищі

Перебіг цього перетворення, залежно від умов реакції, реалізуються по-різному. Визначено, що температура є сильним зовнішнім чинником, під впливом якого значною мірою прискорюються реакції дегідратації і фрагментації [2]. І спостерігаючи за перетвореннями за різних температурних режимів, можна зафіксувати певні етапи в швидкій послідовності реакцій цього надзвичайно складного процесу.

Перетворення сахарів у водних розчинах починається з реакції мутаротації і утворенням рівноваги між різними таутомерними формами, а саме відкритими ланцюговими і циклічними формами. В реакції мутаротації за наявності кислотного каталізатора відбувається атака циклічної форми каталізатором і переносом протону від каталізатора до сахара з наступним повільним розкриттям циклу, що приводить до утворення в цьому разі

високоенергетичної відкритої ланцюгової (карбонільної) форми, яка стабілізується сольватацією з молекулами розчинника [3]. В реакції розкладу *D*-глюкози концентрація відкритої ланцюгової форми може бути, у певних випадках, вирішальним фактором.

Для визначення утворення карбонільмісних проміжних сполук у кислих розчинах *D*-глюкози використовувався спектральний метод комбінаційного розсіювання з лазерним збудження (КР-спектроскопія). КР-Спектри реєструвалися спектрометром ДФС-24 ЛОМО з подвійним монохроматором і лазером Ar^+ .

Досліджувались 3,5 моль/л розчини *D*-глюкози з вихідними значеннями *pH* від 1,0 до 7,0. Розчини доводили до відповідних значень *pH* розчином *HCl*. Всі розчини до вимірювання витримували 30 хв. за температур 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 95 °С.

Так, інтегральні інтенсивності карбонільного поглинання (ν 1740–1710 cm^{-1}), як функція температури (рис. 2) чітко указали на послідовність, принаймні, трьох процесів на ранніх стадіях реакції кислотного розкладу *D*-глюкози:

- в інтервалі температур 20–60 °С продовжується реакція мутаротації, що підтверджується швидким зростанням інтенсивностей карбонільного поглинання, а значить збільшенням концентрації ациклічної (карбонільної) форми в таутомерних перетвореннях *D*-глюкози. Збільшення частки ациклічної форми в таутомерній суміші відбувається завдяки ентропійному фактору (ациклічні форми менш впорядковані, мають більший ступінь свободи) і високому значенню ентальпії (циклізація — екзотермічна реакція, отже вона віддає перевагу низьким температурам).

- в межах температур 60–80 °С починаються перетворення *D*-глюкози у кислому середовищі, і цілком природно спостерігається незначне падіння карбонільного поглинання ациклічної (карбонільної) форми;

• в інтервалі температур 80–95 °С знову зростає інтенсивність смуг карбонільного поглинання, що означає утворення (ди)карбонільних проміжних сполук у швидких перетвореннях нестабільних і реакційноздатних інтермедіатів попередніх стадій.

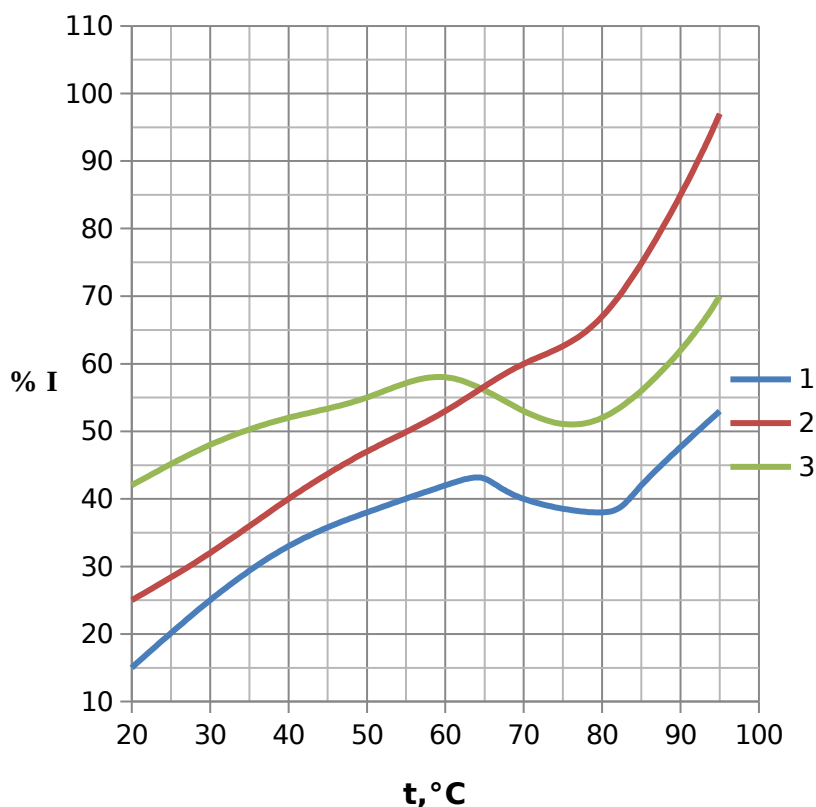


Рис. 2. Змінення інтегральних інтенсивностей смуг карбонільного поглинання розчинів *D*-глюкози (*pH* 1,0 — [2], *pH* 3,0 — [3], *pH* 5,0 — [1]) як функція температури нагрівання (3,5 моль/л, H₂O, 30 хв.)

Такі уявлення, деякою мірою, доповнюють і спектральні дослідження кислих розчинів *D*-глюкози (2 моль/л, *pH* 1,0–7,0), термостатованих (3 год.) за температур 50, 60, 70, 80, 95 °С. Для кожного вихідного значення *pH* за поглинанням в УФ-області контролювалося утворення відповідних інтермедіатів: при λ_{max} 225 нм – ненасичених карбонільвмісних сполук, в тому числі ненасичених озонів і при λ_{max} 280–285 нм – карбонільвмісних сполук. Показані зміни в реакційній системі *D*-глюкоза/H⁺, які відбувалися в діапазоні досліджуваних температур (рис. 3) і *pH* (рис. 4).

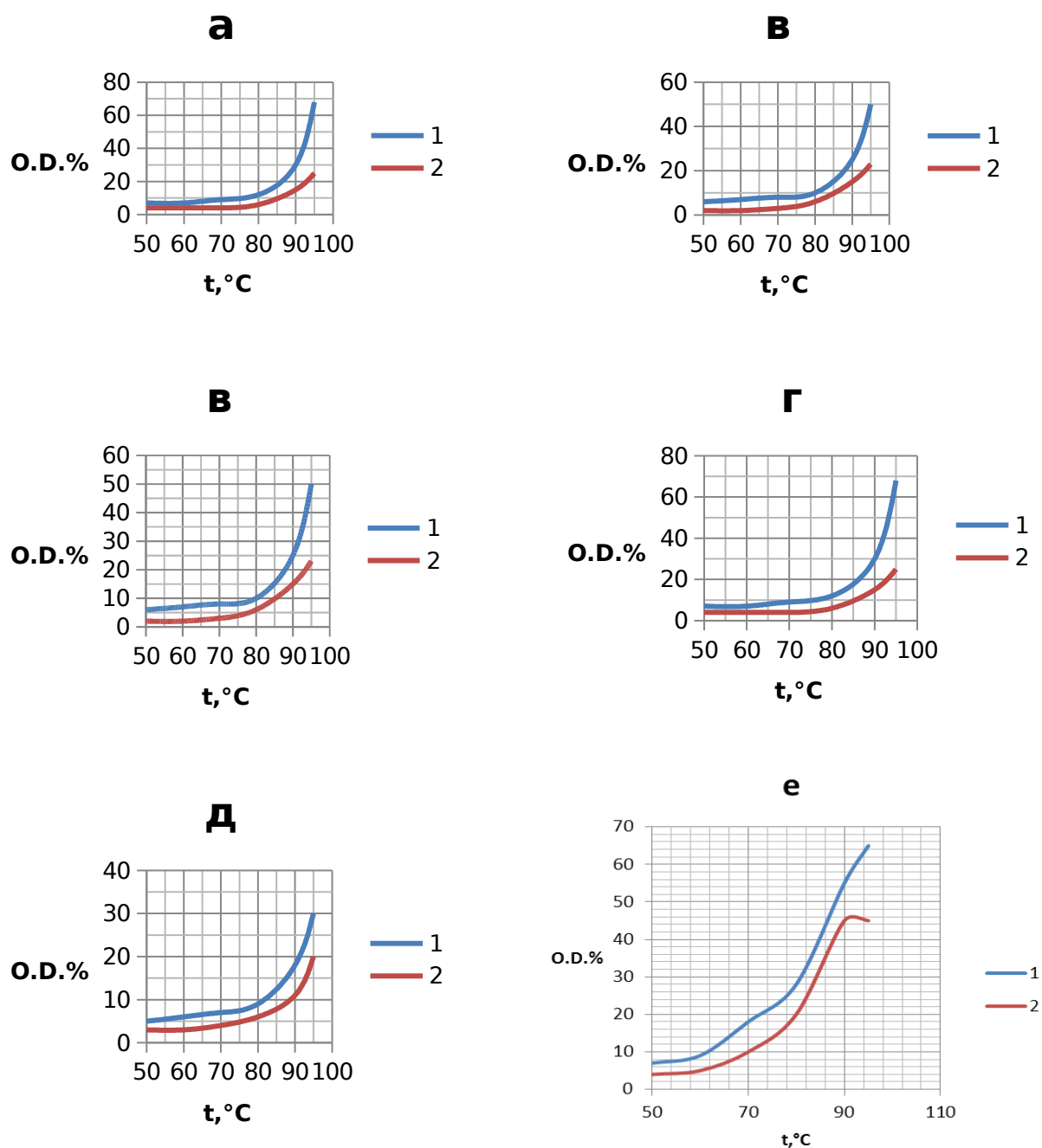


Рис. 3. Змінення оптичної густини $O.D.$ розчинів D -глюкози (λ 225 нм — [1], λ 285 нм — [2]) при вихідних значеннях pH - (pH 7,0 — а, pH 6,0 — б, pH 5,0 — в, pH 4,0 — г, pH 3,0 — д, pH 1,0 — е) як функція температури нагрівання (2 моль/л, H_2O , 3 год.)

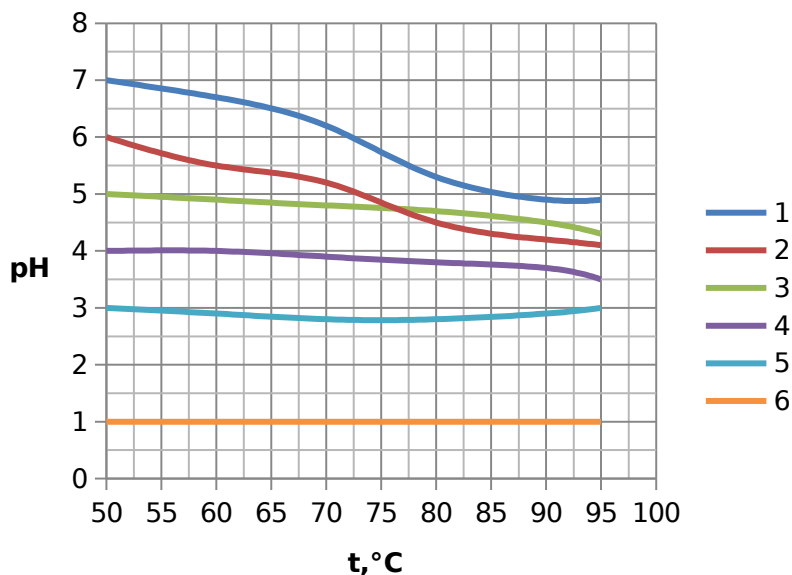


Рис. 4. Змінення значень pH розчинів D -глюкози при вихідних значеннях pH – (pH 7,0 — [1], pH 6,0 — [2], pH 5,0 — [3], pH 4,0 — [4], pH 3,0 — [5], pH 1,0 — [6]) як функція температури нагрівання (2 моль/л, H_2O , 3 год.)

Тут виділяються дві температурні зони, в межах яких здійснюються два, різних за характером змінення, процеси перетворень:

- в інтервалі температур 50–80 °C (pH 1,0–3,0) спостерігається дуже слабке, майже стабільне для кожного вихідного значення pH поглинання при $\lambda_{max}225$ нм і $\lambda_{max}285$ нм. В разі вихідних значень 6,0–7,0 має місце різке падіння pH , при pH 4,0–5,0 падіння вихідного pH помітно сповільнюватися і при $pH \leq 3$ взагалі не фіксується. З достатнім ступенем вірогідності можна припустити, що в цьому температурному інтервалі (при pH близьких до нейтрального) активно відбуваються і переважають процеси кислотоутворення, які, правда, сповільнюються у разі зменшенні pH і в сильнокислих розчинах вже не спостерігаються;

- в інтервалі температур 80–95 °C за всіх значень pH інтенсивно зростає поглинання при $\lambda_{max}225$ нм і $\lambda_{max}285$ нм, особливо при $\lambda_{max}225$ нм. Такі спостереження дозволяють припустити, що в зазначеному температурному діапазоні відбувається швидке і переважне утворення ненасичених карбонільвмісних проміжних сполук з $\lambda_{max}225$ нм (можливо ненасичених озонів)

і трохи повільніше зростання концентрації карбонільвмісних інтермедіатів з $\lambda_{max} 285 \text{ нм}$ (в т.ч. 5-ГМФ).

Порівнюючи змінення в реакційній системі D -глюкоза/ H^+ , по всій області кислих значень pH можна констатувати, що при $pH 3,0$ всі процеси, що відбуваються на ранніх стадіях реакції кислотного розкладу, помітно сповільнені.

ВИСНОВКИ

Отже, спостереження за зміненнями, що відбуваються під час нагрівання водних розчинів D -глюкози в діапазоні шкали значень $pH (1,0-7,0)$ дозволили припустити загальну послідовність ранніх стадій реакції розкладу D -глюкози у кислому середовищі, яка реалізується в таких основних етапах:

I етап – перетворення D -глюкози починаються з реакції мутаротації, яка забезпечує існування реакційноздатних ациклічних форм (карбонільних і ендіольних) і в інтервалі температур $20-60 \text{ }^\circ\text{C}$ частка ациклічної форми в таутомерній суміші збільшується;

II етап складається з подальших перетворень, в яких домінують реакції кислотоутворення;

III етап характеризується інтенсивним утворенням ненасичених карбонільвмісних інтермедіатів (можливо ненасичених озонів) з $\lambda_{max} 225 \text{ нм}$ і (ди)карбонільних проміжних сполук, що поглинають в області $\lambda 265-285 \text{ нм}$. Реакційноздатні ненасичені карбонільвмісні інтермедіати зазнають подальших перетворень і їхня стабільність збільшується із зниженням pH .

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ:

1. Ab initio molecular dynamics simulations of β -D-glucose and β -D-xylose degradation mechanisms in acidic aqueous solution / [Qian X., Nimlos M.R., Davis M. et al.] // Carbohydrate research. – 2005. – Vol. 340, Is. 14. – P. 2319–2327. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2005.07.021>

2. Lü X. New insights on monosaccharides' isomerization, dehydration and fragmentation in hot-compressed water / Lü X., Saka S. // The Journal of Supercritical Fluids. – 2012. – Vol. 61. – P. 146–156. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2011.09.005>

3. Azofra L.M. Theoretical study of the mutarotation of erythrose and threose: acid catalysis / Azofra L.M., Alkorta I., Elguero J. // Carbohydrate research. – 2013. – Vol. 372. – P. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2013.01.013>

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ОБРАЗОВАНИЕ
ПРОМЕЖУТОЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ
D-ГЛЮКОЗЫ В КИСЛОЙ СРЕДЕ**

В.Н. РУДЕНКО

Национальный авиационный университет, г. Киев

В статье рассмотрены вопросы влияния температуры на ход ранних стадий реакции разложения *D*-глюкозы в водных растворах в диапазоне шкалы значений *pH* (1,0–7,0). Методом КР-спектроскопии показано, что в границах температур 20–95 °С наблюдается изменение концентрации промежуточных карбонилсодержащих соединений (ν 1740–1710 см^{-1}), что предполагает определенную последовательность превращений ранних стадий реакции разложения *D*-глюкозы. Методом УФ-спектроскопии показано, что образование промежуточных соединений ранних стадий реакции разложения *D*-глюкозы [ненасыщенных карбонилсодержащих соединений, в том числе ненасыщенных озонов (λ_{max} 225 нм) и карбонилсодержащих соединений (λ_{max} 280–285 нм)] интенсивно повышается в интервале температур 80–95 °С при всех значениях *pH*. Показано, что при *pH* 3,0 в границах заданных температур все процессы, которые происходят на ранних стадиях реакции кислотного разложения *D*-глюкозы, заметно замедлены.

Ключевые слова: D-глюкоза, разложение, температурная шкала, кислая среда, ранние стадии, промежуточные ненасыщенные карбонилсодержащие соединения, промежуточные карбонилсодержащие соединения, КР-спектроскопия, УФ-спектроскопия.

THE INFLUENCE OF TEMPERATURE IN THE PRODUCTION OF INTERMEDIATE COMPOUNDS OF ACID DEGRADATION OF D-GIUCOSE

V. RUDENKO

National Aviation University, Kyiv

In the paper there is considered the question of the influence of temperature on the course of the early stages of degradation D-glucose in aqueous solutions in *pH* range 1,0–7,0. By Raman spectroscopy there is demonstrated that within the temperature limits of 20–95 °C a change in the concentration of intermediate carbonyl-containing compounds (ν 1740–1710 cm^{-1}) is observed, which suggests a certain sequence of transformations of the early stages of degradation D-glucose. By UV-spectroscopy there is demonstrated that the formation of intermediates of the early stages of degradation D-glucose [unsaturated carbonyl-containing compounds, including unsaturated ozone (λ_{max} 225 *nm*) and carbonyl-containing compounds (λ_{max} 285 *nm*)] increases rapidly within the temperature limits of 80–95 °C in *pH* range 1,0–7,0. It has been shown that, all processes of the early stages of acid degradation D-glucose are slowed down at *pH* 3.0 within the limits of given temperatures.

Key-words: D-glucose, degradation, temperature scale, acid medium, early stages, intermediate unsaturated carbonyl-containing compounds, intermediate carbonyl-containing compounds, Raman spectroscopy, UV-spectroscopy.