

УДК 547.455.6

ВПЛИВ КОНЦЕНТРАЦІЇ ГІДРОГЕН-ІОНІВ НА УТВОРЕННЯ ПРОМІЖНИХ СПОЛУК В РЕАКЦІЇ РОЗКЛАДУ D-ГЛЮКОЗИ

В.М. РУДЕНКО

Національний авіаційний університет, м. Київ

В статті розглянуті питання впливу концентрації гідроген-іонів на утворення інтермедіатів (ненасичених карбонільмісних сполук з λ_{max} 225 нм і карбонільмісних сполук з λ_{max} 285 нм) ранніх стадій реакції розкладу D-глюкози у водних розчинах в діапазоні шкали значень рН (1,0-7,0). Методом УФ-спектроскопії показано, що збільшення концентрації гідроген-іонів сповільнює утворення основних інтермедіатів ранніх стадій, але при цьому прискорюється перетворення ненасичених карбонільмісних інтермедіатів (λ_{max} 225 нм) у 5-гідроксиметилфурфурол. Показано, що реакції утворення ненасичених карбонільмісних сполук, як стартових інтермедіатів для подальших перетворень, сповільнені при рН 3, що свідчить про певну стабільність D-глюкози за цих умов.

Ключові слова: D-глюкоза, розклад, кисле середовище, ранні стадії, проміжні продукти, УФ-спектроскопія.

Відомо, що моно-, полісахариди, полігідроксилкарбонові кислоти, редуکتони, α -дикарбонільні сполуки та хінони за підвищених температур зазнають розщеплення, що призводить до виникнення забарвлення.

Доведено, що основними перетвореннями, які здійснюється у водних кислих розчинах сахарів [1], є перегрупування Лобрі де Бруин-Альберда ван Екенштейна (1,2-енолізація редукуючих сахарів до ендіолів), дегідратація останніх до фурфуролів з подальшим побурінням (рис. 1).

Відщеплення першої молекули води від ендіолу (1a) приводить до енолу (1b) і його напівацетальної форми (1c), які під дією кислотного каталізатора легко втрачають молекулу води, утворюючи два ізомери 3,4-дидезокси-*D*-глюкозону (ненасиченого озону), відповідно *trans*- (1e) і *cis*-форми (1d). Ненасичені озони є дуже нестабільними і реакційноздатними інтермедіатами, які за умов кислого середовища легко перетворюються у 5-гідроксиметилфурфурол ГМФ (1e) [2].

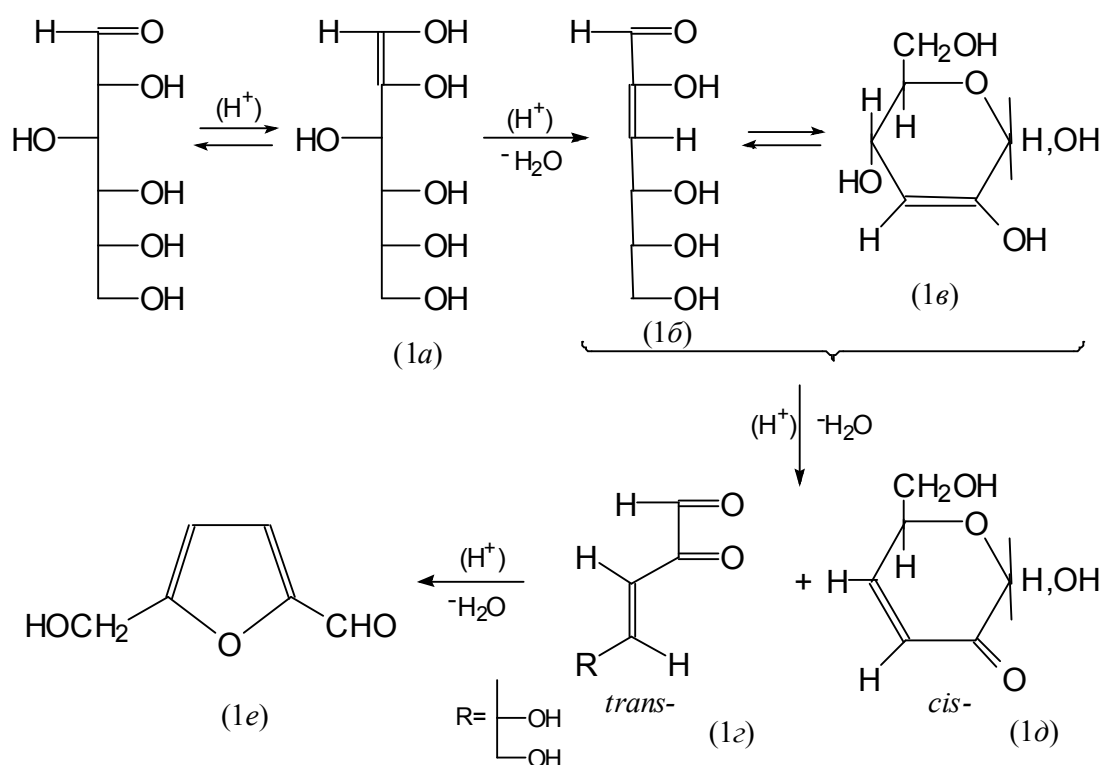


Рис. 1 Схема кислотного каталізу в перетвореннях *D*-глюкози

У процесі розкладу моносахаридів відбуваються складні хімічні реакції, під час яких в реакційній системі виникають і зникають різноманітні проміжні сполуки. Через нестабільність і нетривалий час існування їх не можна виділити або виявити звичайними хімічними методами.

Для ідентифікації таких проміжних сполук з метою встановлення закономірностей в перебігу ранніх стадій реакції розкладу *D*-глюкози використовувався загальноприйнятий метод УФ-спектроскопії.

Для визначення відмінностей в утворенні проміжних сполук досліджувались модельні розчини *D*-глюкози (1 моль/л) по всьому кислому

діапазону pH (від 1,0 до 7,0). На протязі 5 год. нагрівання на киплячій водянй бані в розчинах контролювалося змінення вихідного значення pH (концентрація іонів Гідрогену) та поглинання в $УФ$ -області.

$УФ$ -Спектри всіх розчинів після нагрівання мали дві смуги поглинання з максимумами при λ 225 нм [ненасичені карбонільвмісні сполуки, в тому числі (1 ϵ) і (1 δ)] і в області λ 280-285 нм [карбонільвмісні сполуки, в тому числі (1 e)] з різним співвідношенням один до одного (рис. 2). В розчинах з pH 7,0 переважало утворення інтермедіата з λ_{max} 285 нм. Зі зменшенням вихідного значення pH змінюється співвідношення смуг поглинання: спочатку переважає утворення ненасичених карбонільвмісних сполук з λ_{max} 225 нм, потім різниця між максимумами поглинання зменшується, а розчин з pH 2,0 вже показував майже рівні інтенсивності двох смуг поглинання.

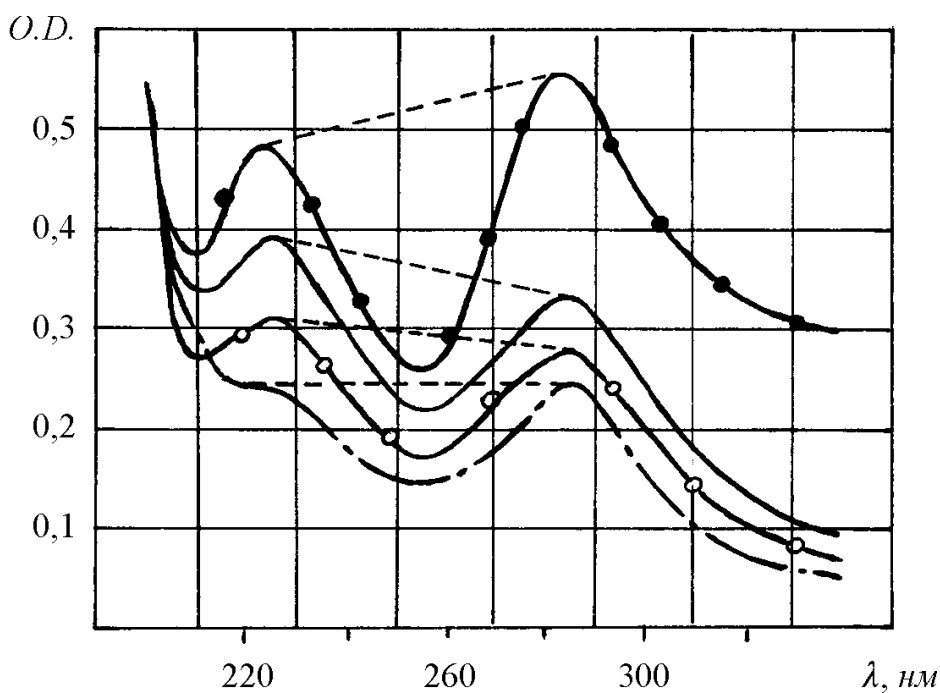


Рис. 2 $УФ$ -Спектри поглинання розчинів D -глюкози: pH 2,0 — · — , pH 3,0 — о — , pH 5,0 — — , pH 7,0 — ● — (1 моль/л, H_2O , 95 °С, 5 год.)

Ще більшу інформацію дають спостереження за зміненням вихідного значення pH і оптичної густини під час нагрівання розчинів D -глюкози (рис. 3). У всіх розчинах мала місце цікава закономірність: на протязі 3 год. нагрівання йшло майже рівномірне збільшення інтенсивностей двох смуг поглинання ($\lambda_{max}225$ нм і $\lambda_{max}285$ нм). У разі подальшого нагрівання утворення інтермеді-

ату з $\lambda_{max} 225 \text{ нм}$ сповільнювалося на відміну від інтермедіата з $\lambda_{max} 285 \text{ нм}$, утворення якого в цей час прискорювалось. Такі зміни в поглинанні супроводжувались зниженням pH , і чим нижчим було вихідне значення його, тим меншою мірою воно знижувалося (при $pH 3,0$ змінення pH взагалі не спостерігалось).

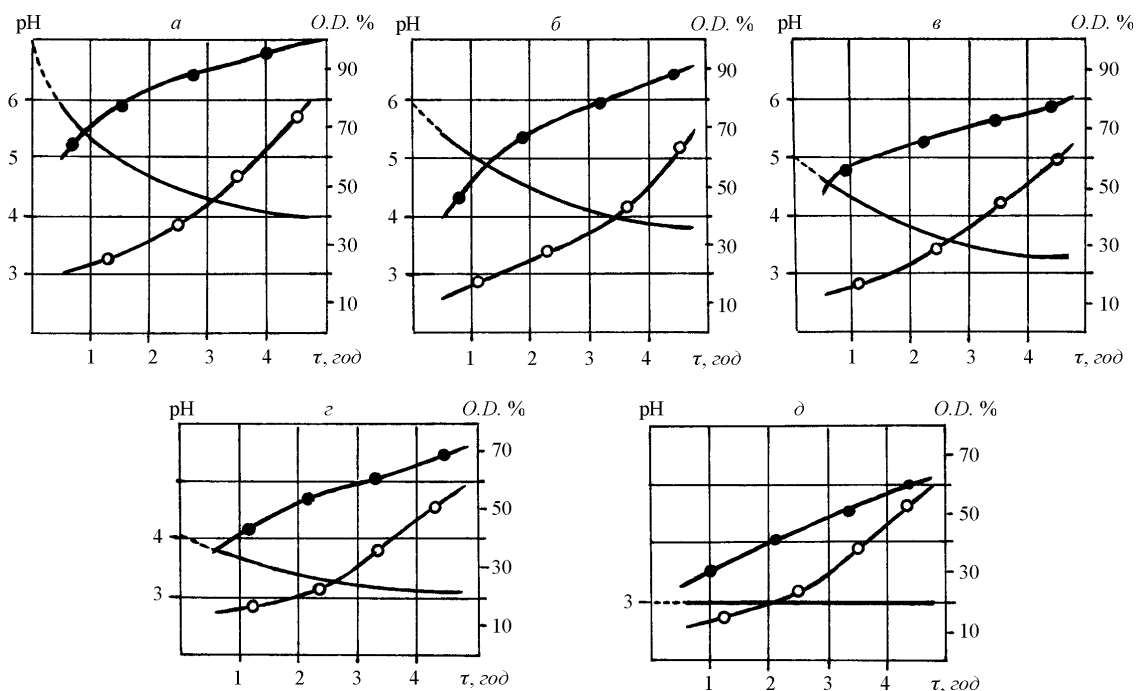


Рис. 3 Змінення оптичної густини $O.D.$ розчинів D -глюкози ($\lambda 225 \text{ нм}$ —●—, $\lambda 285 \text{ нм}$ —○—) і вихідного значення pH — ($pH 7,0$ — a , $pH 6,0$ — b , $pH 5,0$ — c , $pH 4,0$ — z , $pH 3,0$ — d) як функція часу нагрівання (1 моль/л, H_2O , $95^\circ C$)

Отже, можна постулювати, що в слабкокислих розчинах реалізуються два напрями перетворень дикарбонільних сполук: (1) дегідратація з утворенням реакційноздатних ненасичених карбонільвмісних інтермедіатів (1 z) і (1 d), які поглинають в області $\lambda 225 \text{ нм}$ [3] та 5-ГМФ (1 e) з поглинанням в карбонільній області; (2) перегрупування та розщеплення до кислих сполук. Збільшення концентрації H^+ -іонів прискорює дегідратацію і сповільнює кислотоутворення. Іони Гідрогену каталізують утворення ендіольної структури і наступні реакції дегідратації, але зводять до мінімуму можливі реакції альдолізація (ди)карбонільних сполук, ось чому в кислих розчинах можна зафіксувати такі реакційноздатні інтермедіати, як ненасичені озони (1 z) і (1 d), що поглинають в

дальній УФ-області (λ 225 нм) і 5-ГМФ, що поглинає в карбонільній області (λ 285 нм).

Доведено [3], що в слабкокислих розчинах ($pH > 3,5$) в основному утворюється *cis*-ізомер ненасиченого озону (1 ζ), проте в разі збільшення концентрації H^+ -іонів ($pH < 3,0$) збільшується утворення більш реакційноздатнішого *trans*-ізомеру (1 δ). Ці два ізомери за умов сильнокислого середовища дуже швидко перетворюються в 5-ГМФ (рис. 1). Високі концентрації 5-ГМФ, що спостерігаються в сильнокислих розчинах і є, напевно, результатом таких активних перетворень, до того ж кисле середовище ще і зберігає його.

Утворення карбонільмісних сполук, в тому числі і 5-ГМФ, найменшою мірою спостерігається в розчинах *D*-глюкози з pH 3,0 (рис.4). Це означає, що саме така концентрація іонів Гідрогену забезпечує стабільність *D*-глюкози і не сприяє швидкому утворенню ендіольної структури, як стартового інтермедіата для подальших перетворень.

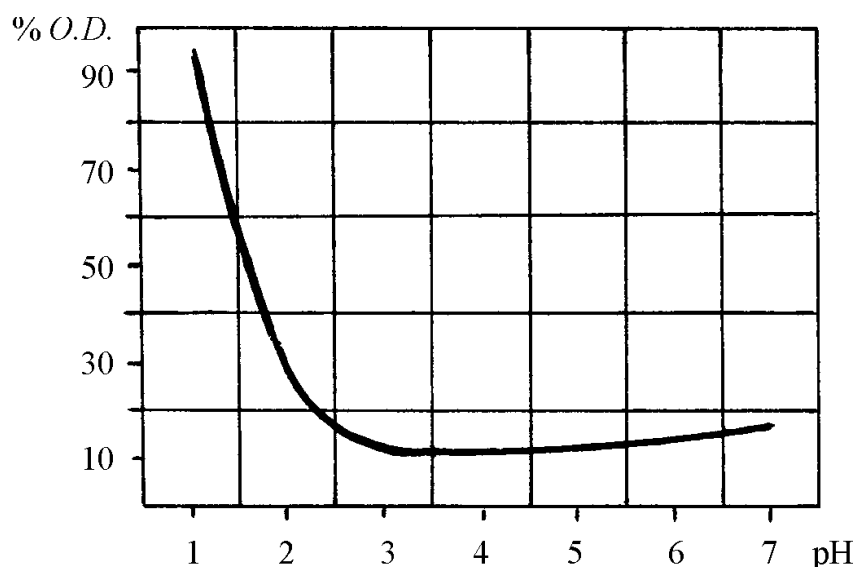


Рис. 4. Змінення оптичної густини *O.D.* (λ 285 нм) розчинів *D*-глюкози як функція концентрації H^+ -іонів (1 моль/л, H_2O , $95^\circ C$, 5 год.)

ВИСНОВКИ

Отже, спостереження за змінами, що відбуваються під час нагрівання водних розчинів *D*-глюкози в діапазоні шкали значень pH (1,0–7,0) дозволили визначити вплив концентрації гідроген-іонів на перебіг ранніх стадій реакції

розкладу *D*-глюкози. Можна постулювати, що перетворення редуруючих сахарів у кислому середовищі мають загальну послідовність, яка реалізується в таких основних етапах:

– Утворення реакційноздатих ненасичених карбонільвмісних інтермедіатів (можливо ненасичених озонів) з $\lambda_{max} 225$ нм і (ди)карбонільних проміжних сполук, що поглинають в області λ 265–285 нм. Їхня стабільність збільшується із зниженням *pH*. На цьому етапі домінують реакції кислото- утворення.

– Швидке перетворення ненасичених озонів в 5-ГМФ.

Доведено, що збільшення концентрації гідроген-іонів сповільнює утворення основних інтермедіатів ранніх стадій, але при цьому прискорюється перетворення ненасичених карбонільвмісних інтермедіатів ($\lambda_{max} 225$ нм) у 5-ГМФ.

Показано, що реакції утворення ненасичених карбонільвмісних сполук, як стартових інтермедіатів для подальших перетворень, сповільнені при *pH* 3, що свідчить про певну стабільність *D*-глюкози за цих умов.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Ab initio molecular dynamics simulations of β -D-glucose and β -D-xylose degradation mechanisms in acidic aqueous solution / [Mark R. Nimlos, Mark Davis, David K. Johnson, Michael E. Himmel] // Carbohydrate Research. – 2005. – Vol. 340, Is. 14. – P. 2319–2327.
2. Simultaneous formation of 3-deoxy-D-threo-hexo-2-ulose and 3-deoxy-D-erythro-hexo-2-ulose during the degradation of D-glucose derived Amadori rearrangement products: Mechanistic considerations / [Martin Kaufmann, Sophie Krüger, Clemens Mügge, Lothar W. Kroh] // Carbohydrate Research. – 2018. – Vol. 458–459. – P. 44–51.
3. Kaufmann M. NMR analyses of complex D-glucose anomerization / Martin Kaufmann, Clemens Mügge, Lothar W. Kroh // Food Chemistry. – 2018. – Vol. 265 – P. 222–226.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДОРОД-ИОНОВ НА ОБРАЗОВАНИЕ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ D-ГЛЮКОЗЫ

В.Н. РУДЕНКО

Национальный авиационный университет, г. Киев

В статье рассмотрены вопросы влияния концентрации водород-ионов на образование промежуточных соединений (ненасыщенных карбонилсодержащих с $\lambda_{max}225$ нм и карбонилсодержащих с $\lambda_{max}285$ нм) ранних стадий реакции разложения *D*-глюкозы в водных растворах в диапазоне значений *pH* (1,0–7,0). Методом УФ-спектроскопии показано, что увеличение концентрации водород-ионов замедляет образование основных промежуточных продуктов ранних стадий, но при этом ускоряется превращение ненасыщенных карбонилсодержащих интермедиатов ($\lambda_{max}225$ нм) в 5-гидроксиметилфурфурол. Показано, что реакции образования ненасыщенных карбонилсодержащих соединений, как стартовых интермедиатов для дальнейших превращений, замедляются при *pH* 3, что свидетельствует об определенной стабильности *D*-глюкозы в этих условиях.

Ключевые слова: *D*-глюкоза, разложение, кислая среда, ранние стадии, промежуточные продукты, УФ-спектроскопия.

THE INFLUENCE OF HYDROGEN-ION CONCENTRATION ON THE PRODUCTION OF INTERMEDIATE COMPOUNDS IN DEGRADATION REACTION OF D-GIUCOSE

V. RUDENKO

National Aviation University, Kyiv

In the paper there is considered the question of the influence of hydrogen-ions concentration on the formation of intermediates (unsaturated carbonyl-containing

compounds with $\lambda_{\max}225 \text{ nm}$ and carbonyl-containing compounds with $\lambda_{\max}285 \text{ nm}$) of the early stages of degradation D-glucose in aqueous solutions in pH range 1,0–7,0. By UV-spectroscopy there is demonstrated that an increase in hydrogen-ions concentration slows the formation of basic intermediates of the early stages, but it accelerates the transformation of unsaturated carbonyl-containing intermediates ($\lambda_{\max}225 \text{ nm}$) to 5-hydroxymethylfurfural. It was shown that reactions of the formation of unsaturated carbonyl-containing compounds, as starting intermediates for further transformations, slowed down at pH 3, indicating a certain stability of D-glucose under these conditions.

Key words: D-glucose, degradation, acidic medium, early stages, intermediates, UV-spectroscopy.