

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 *KP*-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 nm) і карбонільвмісних сполук (λ_{max} 280–285 nm)] 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, *KP*-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.

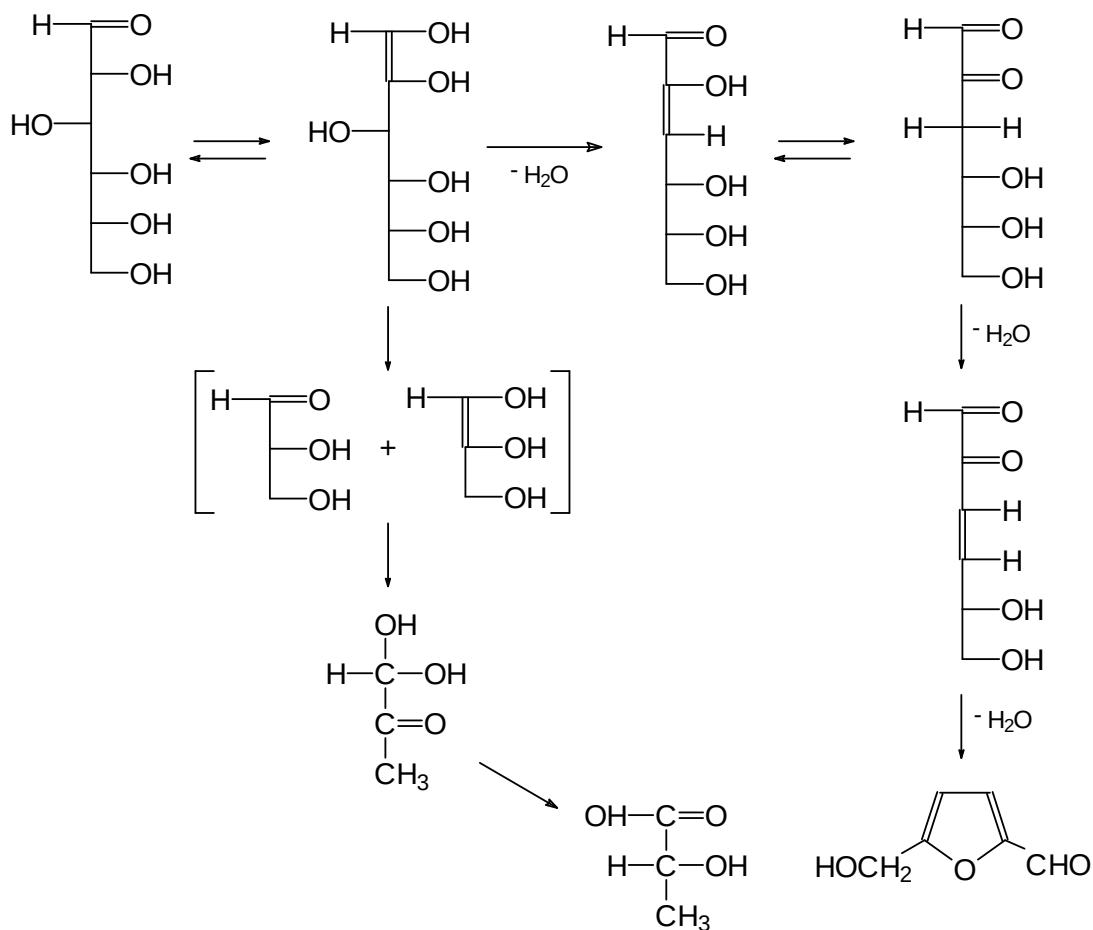


Рис. 1. Схема розкладу редукуючих сахарів у кислому середовищі

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.

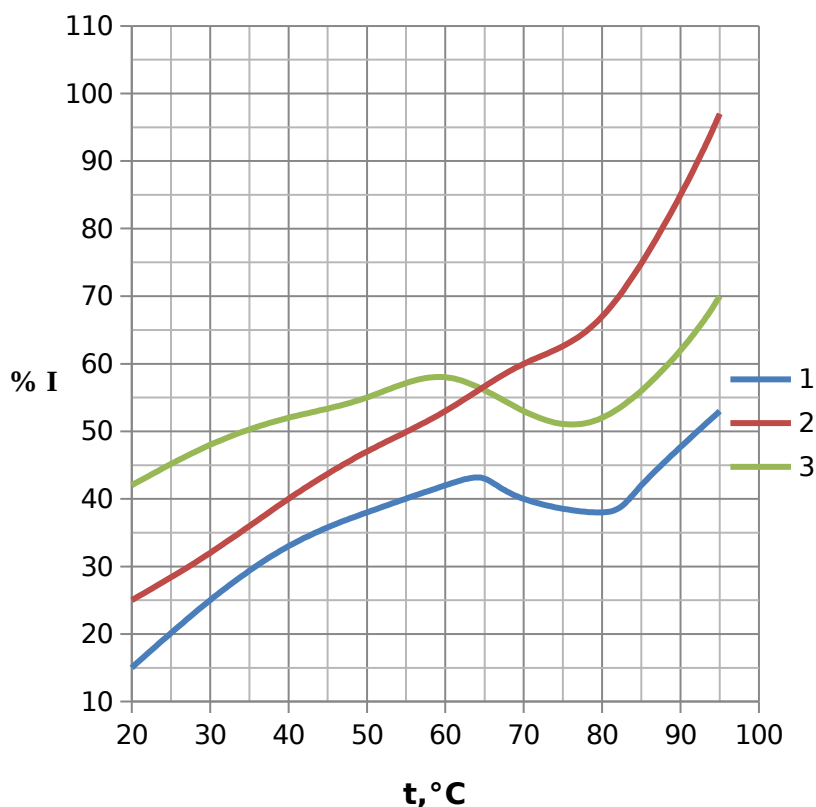


Рис. 2. Змінення інтегральних інтенсивностей смуг карбонільного поглинання розчинів *D*-глюкози (*pH* 1,0 — [2], *pH* 3,0 — [3], *pH* 5,0 — [1]) як функція температури нагрівання (3,5 моль/л, H₂O, 30 хв.)

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).

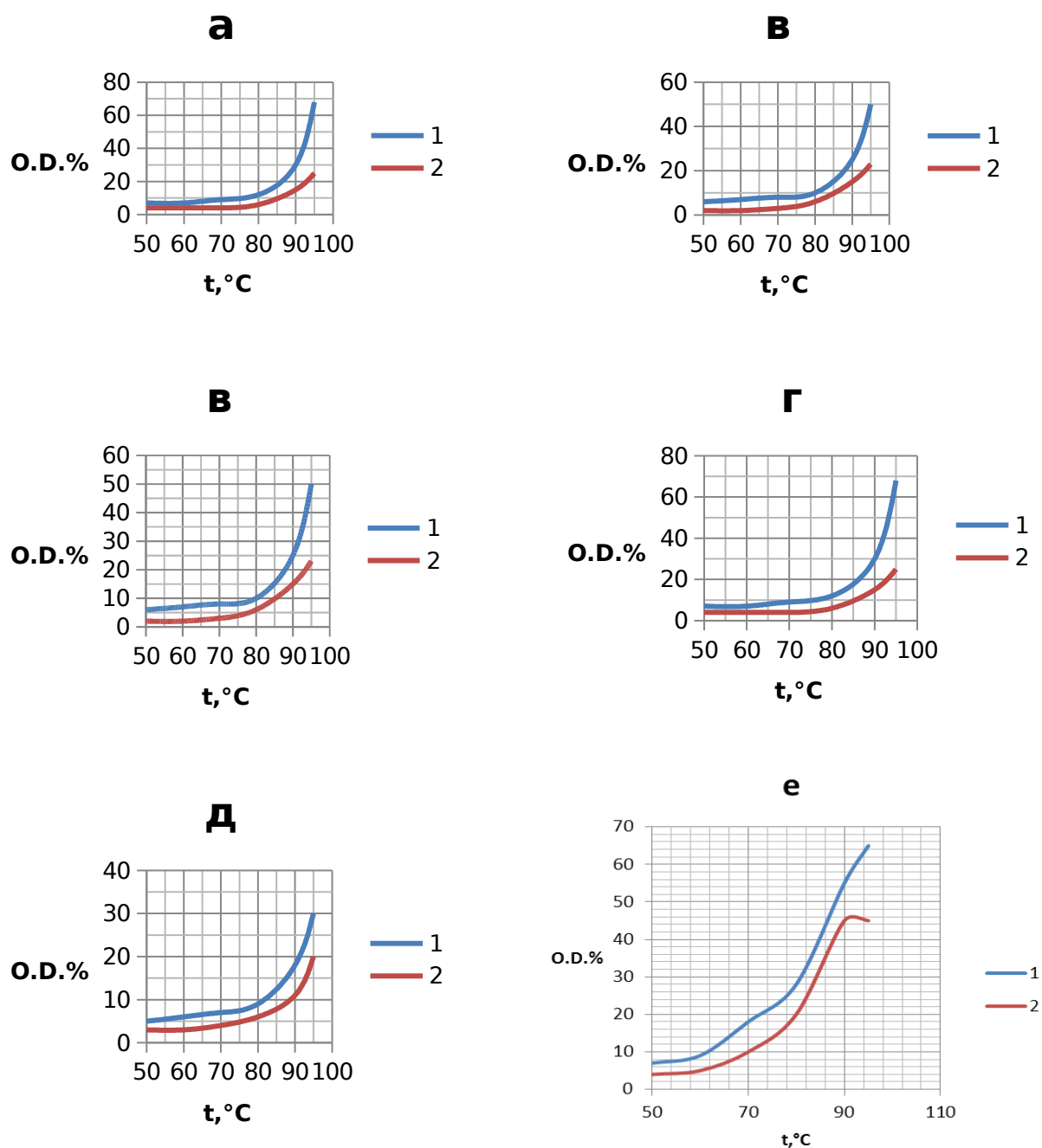


Рис. 3. Змінення оптичної густини $O.D.$ розчинів D -глюкози (λ 225 нм — [1], λ 285 нм — [2]) при вихідних значеннях pH - (pH 7,0 — а, pH 6,0 — б, pH 5,0 — в, pH 4,0 — г, pH 3,0 — д, pH 1,0 — е) як функція температури нагрівання (2 моль/л, H_2O , 3 год.)

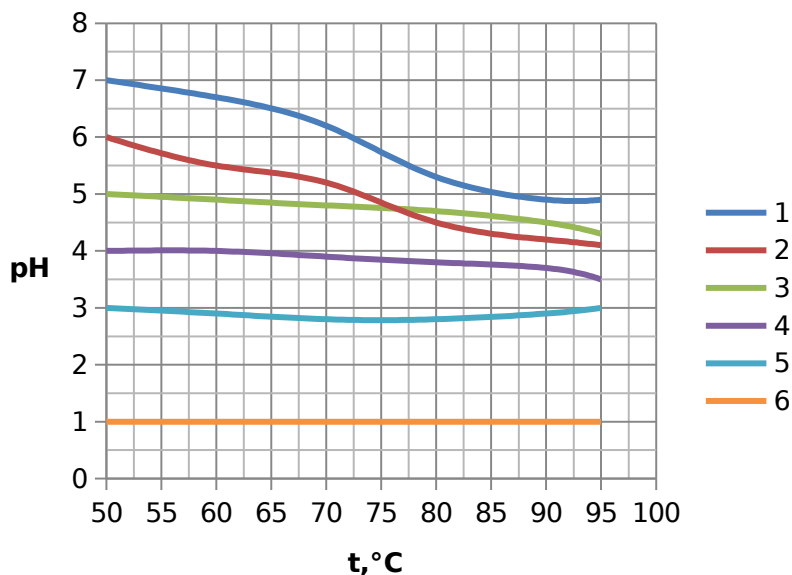


Рис. 4. Змінення значень pH розчинів D -глюкози при вихідних значеннях pH – (pH 7,0 — [1], pH 6,0 — [2], pH 5,0 — [3], pH 4,0 — [4], pH 3,0 — [5], pH 1,0 — [6]) як функція температури нагрівання (2 моль/л, H_2O , 3 год.)

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 швидко 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 °С 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 λ 265–285 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-GLUCOSE

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.