

Термическое и ИК-Фурье-спектроскопическое исследование водорастворимых продуктов углеводов-аминных конденсаций в нейтральных средах

Игорь С. Черепанов¹ cherchem@mail.ru  0000-0002-0880-5474

¹ Удмуртский государственный университет, ул. Университетская, 1, г. Ижевск, 426034, Россия

Аннотация. Получение синтетических аналогов природных соединений, в том числе высокомолекулярных, а также изучение процессов формирования их структуры представляет собой актуальную задачу технологии органических веществ. В значительной степени это относится к синтетическим гуминовым веществам – важным продуктам, характеризующимся рострегулирующими, хелатирующими и другими важными свойствами. Простые углеводы и ароматические амины в качестве кислород- и азотсодержащих составляющих в ходе конденсации в этанольных средах дают фракционируемые водой продукты, растворимые фракции которых исследованы в настоящей работе посредством термодеструкции в сочетании с ИК-Фурье спектроскопией. Профиль спектральных полос подтверждает преимущественно алифатическую структуру с высокой степенью функционализации карбоксильными, гидроксильными и аминными группами. По мере термодеструкции выделенных водорастворимых твердых продуктов в интервале температур 100-180 °С в инертной атмосфере происходит снижение интенсивности полос 1030 и 1090 см⁻¹, при этом интенсивность первой полосы падает почти до нуля при 180 °С. Данный экспериментальный факт говорит о протекании процессов термической дегидратации, свидетельствуя о наличии в структуре продуктов гидроксильных функций. Последние являются как ОН-группами остатком углеводов, так и группами, образующимися в результате процессов конденсации. Дополнительно происходит увеличение интенсивности полосы поглощения в области 1600 см⁻¹, отвечающей колебаниям кратных связей, возникающих в результате дегидратации. Можно предположить, что в отличие от продуктов нерастворимых фракций, а также продуктов кислотно-катализируемых конденсаций в нейтральных этанольных средах формируются водорастворимые продукты, основными процессами образования которых являются процессы прямого ретроальдольного распада N-гликозиламинов с последующей конденсацией продуктов распада. Подобная совокупность процессов является альтернативой затрудненной в условиях эксперимента перегруппировки Амадори и приводит к формированию структуры продуктов, отличной от таковой для продуктов кислотно-катализируемой конденсации.

Ключевые слова: углеводы, ариламины, водорастворимые продукты, ИК-Фурье спектроскопия, конденсация

Thermal and IR-Fourier transform spectroscopic study of water-soluble carbohydrate-arylamine condensation products in neutral media

Igor S. Cherepanov¹ cherchem@mail.ru  0000-0002-0880-5474

¹ Izhevsk State University, Ubiversitetskaya St., 1 Izhevsk, 426034, Russia

Abstract. Production of synthetic analogues of natural compounds, including high-molecular ones, as well as study of processes of their structure formation, is a pressing task of organic substances technology. To a large extent, this applies to synthetic humic substances, important products characterized by plant growth effect, chelating and other important properties. Simple carbohydrates and aromatic amines as oxygen and nitrogen-containing constituents during condensation in ethanol media produce water-fractionated products, the soluble fractions of which are studied herein by thermal degradation in combination with IR-Fourier transform spectroscopy. Spectral band profile is confirmed mainly by aliphatic structure with high degree of functionalization by carboxyl, hydroxyl and amine groups. As the isolated water-soluble solid products are thermally decomposed in the range of 100-180 °C temperatures in an inert atmosphere, the intensity of bands at 1030 and 1090 cm⁻¹ decreases, and the intensity of the first band drops to almost zero at 180 °C. This experimental fact indicates the progress of thermal dehydration processes, indicating the presence of hydroxyl functions in the structure of the products. The latter are both OH-groups of carbohydrate residue and groups, formed during condensation processes. Additionally, the intensity of the absorption band in the region of 1600 cm⁻¹ corresponding to the fluctuations of double bonds resulting from dehydration is increased. It can be assumed that unlike products of insoluble fractions, as well as products of acid-catalyzed condensations, water-soluble products are formed in neutral ethanol media, the main processes of formation of which are processes of direct retro-aldol cleavage of N-glycosylamines with subsequent condensation of decomposition products. Such a set of processes is an alternative to the experimental difficulty of Amadori rearrangement and lead to formation of products structure differ from one for acid catalyzed condensation products.

Keywords: carbohydrates, aryl amines, water-soluble products, IR-Fourier Transform spectroscopy, condensation

Для цитирования

Черепанов И.С. Термическое и ИК-Фурье-спектроскопическое исследование водорастворимых продуктов углеводов-аминных конденсаций в нейтральных средах // Вестник ВГУИТ. 2019. Т. 81. № 3. С. 213–216. doi:10.20914/2310-1202-2019-3-213-216

For citation

Cherepanov I.S. Thermal and IR-Fourier transform spectroscopic study of water-soluble carbohydrate-arylamine condensation products in neutral media. *Vestnik VGUIT* [Proceedings of VSUET]. 2019. vol. 81. no. 3. pp. 213–216. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2019-3-213-216

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International License

Введение

Продукты углевод-аминных взаимодействий являются важными не только для биохимии [1], но и перспективны в качестве функциональных материалов целевого назначения, в частности, криогелей [2], адсорбентов [3], синтетических гуминовых кислот [4]. Интерес к последним неуклонно возрастает [5, 6], поскольку направленный синтез гуминов позволяет в существенной степени модифицировать свойства их природных аналогов. Показано, что направленная функционализация синтетических гуминовоподобных веществ сообщает им свойства регуляторов роста растений [7]. Ранее нами были синтезированы, выделены и описаны водонерастворимые продукты конденсации в системах углевод-ариламин (*n*-толуидин, *m*-аминобензойная кислота) [3,8], структура которых имеет существенную ароматическую составляющую. Образующиеся при этом продукты водорастворимых фракций предположительно должны иметь алифатическую природу с различными функциональными группами. Функционализация сообщает продуктам рострегулирующие, комплексообразующие и ряд других важных свойств [4,7], что делает актуальными исследования в данной области.

Цель исследования – изучение строения и процессов образования водорастворимых продуктов конденсации *D*-глюкозы с *m*-аминобензойной кислотой в нейтральных этанольных средах.

Материалы и методы

Целевые продукты синтезированы нагреванием эквимольных (0.002 моль) смесей *D*-глюкоза – *m*-аминобензойная кислота («ч.д.а.») в 20 мл растворителя (осушенный этанол, “Merck”) в течение 2 ч при 70 °С в колбах с обратным холодильником при постоянном перемешивании. По окончании термостатирования после удаления растворителя твердые фракции промывались водой на стеклянных фильтрах двадцатью порциями по 40 мл, водорастворимые продукты выделялись в твёрдом виде в форме порошков коричневого цвета.

Термолиз твердых продуктов в интервале температур 100–200 °С проводился в стеклянных ячейках (Purgen) в инертной атмосфере азота в течение 60 мин. ИК-Фурье спектры снимались в режиме поглощения в таблетках прокаленного KBr (1:200) на ИК-Фурье спектрометре ФСМ 2201 (ООО «Инфраспек», СПб, Россия) в интервале волновых чисел 4000–500 см⁻¹ со спектральным разрешением по волновому числу 4 см⁻¹ при 40 сканах относительно воздуха.

Результаты

Профиль спектральных полос подтверждает преимущественно алифатическую природу водорастворимых продуктов. Наличие достаточно интенсивных полос 3400 ($\nu_{\text{O-H}}$), 2920, 2855, 1460 ($\nu_{\text{C-H}}$, $\delta_{\text{C-H}}$), 3250, 1510, 1300 ($\nu_{\text{N-H}}$, $\delta_{\text{N-H}}$, $\nu_{\text{C-N}}$), 1390, 1610, 1693 ($\nu_{\text{C=C}} + \nu_{\text{C=O}}$, $\nu_{\text{C=O}}$) в сочетании с относительно слабыми пиками 3050, 1546, 760 ($\nu_{\text{C-H}}$, $\nu^{\text{Ar}}_{\text{C=C}}$, $\gamma_{\text{C-H}}$) см⁻¹ демонстрирует функционализацию структуры карбоксильными, гидроксильными, вторичными аминогруппами (фрагменты *m*-аминобензойной кислоты). Сигналы в области 1000–1100 см⁻¹ традиционно относят к углеводной составляющей (δ_{OH} , ν_{COH}) структуры продуктов сахар-аминных реакций [4, 8, 9]. Происхождение отдельных полос в данной области подтверждается изменением их интенсивности после термообработки продуктов в инертной атмосфере (рисунок 1).

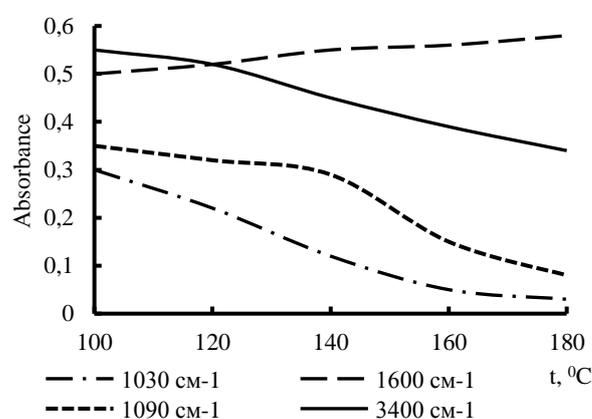


Рисунок 1 Интенсивность полос поглощения ИК-Фурье спектров в зависимости от температуры термолиза

Figure 1 FTIR-absorbance band's intensity as a function of thermodestruction temperature

В ходе термодеструкции происходит снижение интенсивности полос 1030 и 1090 см⁻¹, при этом для первой наблюдается более резкое падение интенсивности и практически полное ее нивелирование при температуре 180 °С. Аналогичный эффект отмечался авторами [10] при изучении структуры продуктов термодеструкции галактозы и отнесен ими к процессам дегидратации. Остаточное поглощение при 1090 см⁻¹ может быть обусловлено плоскостными деформационными колебаниями =C-H связей ариламина, либо более прочно связанными ОН-группами. Одновременно происходит некоторое увеличение интенсивности полосы в области 1600 см⁻¹ ($\nu_{\text{C=C}}$) и спад 3400 см⁻¹ ($\nu_{\text{O-H}}$), что может свидетельствовать о протекании дегидратации в алифатической составляющей структуры, косвенно подтверждая ее преобладание в составе выделенных водорастворимых продуктов в целом.

Процессы формирования структуры в нейтральных средах, вероятно, отличаются от таковых в кислотных средах. Угледо-аминные конденсации в нейтральных средах интенсифицируются при их реализации в абсолютном этаноле [9], при этом формирование структуры продуктов, вероятно, протекает по нескольким направлениям. Перегруппировка Амадори, характерная для кислых сред, в условиях эксперимента маловероятна как по причине отсутствия катализаторов, так и в связи с низкой основностью *m*-аминобензойной кислоты. Более вероятным является прямой ретро-альдовый распад образующегося на первой стадии взаимодействия глюкозы с ариламином *N*-гликозиламина (рисунок 2). Прямой распад аминоконъюгатов предшествует перегруппировке Амадори в биологических системах [1], при этом отмечается существенный вклад радикальных реакций в общий механизм.

C₂-C₄-продукты распада активны в отношении дальнейших превращений, и последующее формирование структуры реализуется посредством реакций окисления и конденсации. Интермедиатами вероятно предположить катион-радикальные частицы [1], стабилизированные ароматическим кольцом *m*-аминобензойной кислоты [11]. В этом случае более вероятно образование функционализированного алифатического остова структуры водорастворимых продуктов [10], что подтверждается обсуждаемыми выше экспериментальными данными. Дальнейшие исследования планируются в направлении изучения влияния температурного режима процесса на характер функционализации продуктов и разработки технологии направленного синтеза целевых веществ, перспективных в качестве синтетических релаксирующих препаратов.

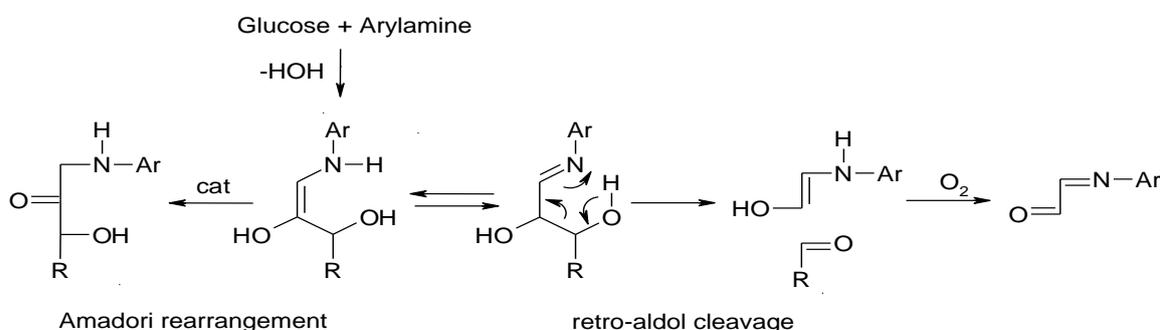


Рисунок 2. Возможные направления трансформации *N*-гликозиламинов

Figure 2. Possible pathways of *N*-glycosylamines transformation

Заключение

Данные ИК-Фурье спектроскопии в сочетании с предварительной термодеструкцией твердых продуктов свидетельствуют о преобладании алифатической составляющей в структуре, функционализированной карбоксильными,

гидроксо- и аминогруппами. Дальнейшая детализация механизмов сахараминных реакций позволит оптимизировать реакционную организацию процессов с возможностью использования совокупности данных термического анализа и ИК-Фурье спектроскопии для получения продуктов с регулируемой функционализацией.

Литература

- 1 Yim H.-S., Kang S.-O., Nah Y.-C., Boon Chock P. et al. Free radicals generated during the glycation reaction of amino acids by methylglyoxal // J. Biol. Chem. 1995. V. 270. № 47. P. 28228–28333.
- 2 Liang L., Zhou M., Li K., Jiang L. Facile and fast polyaniline-directed synthesis of monolithic carbon cryogels from glucose // Micropor. Mesopor. Mater. 2018. V. 265. № 1. P. 26–34. doi: 10.1016/j.micromeso.2013.01.035
- 3 Cherepanov I.S. Carbonization products in *D*-glucose – *p*-toluidin system as sorbents of carbohydrate caramels from aqueous solutions // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2019. V. 315. 062001. doi: 10.1088/1755-1315/315/6/062001
- 4 Fukuchi S., Miura A., Okaba R., Fukushima M. et al. Spectroscopic investigations of humic-like acids formed via polycondensation between glycine, cathechol and glucose in the presents of natural zeolites // J. Mol. Struct. 2010. V. 982. № 1–3. P. 181–186. doi: 10.1016/j.molstruc.2010.08.032
- 5 Sumerskii I.V., Krutov S.M., Zarubin M.Ya. Human-like substances formed under conditions of industrial hydrolysis of wood // Rus. J. Appl. Chem. 2010. V. 83. № 2. P. 320–327.
- 6 Litvin V.A., Galagan R.L., Minaev B.F. Synthesis and properties of synthetic analogs of natural humic acids // Rus. J. Appl. Chem. 2012. V. 85. № 2. P. 296–302.
- 7 Aguiar N.O., Novotny E.H., Oliveira A.L., Rumjanek V.M. et al. Prediction of humic acid bioactivity using spectroscopy and multivariate analysis // J. Geochem. Explor. 2013. V. 129. № 1. P. 95–102.

- 8 Черепанов И.С., Крюкова П.С. Продукты карбонизации в системе *D*-глюкоза – *m*-аминобензойная кислота: синтез и применение // Башкирский химический журнал. 2019. Т. 26. № 2. С. 40–43.
- 9 Shul'tsev A.L. N-glycosides of 4-aminostyrene // *Rus. J. Jen. Chem.* 2014. V. 84. № 2. P. 235–241.
- 10 Rubinsztain Y., Yariv S., Ioselis P., Aizenshtat Z. et al. Characterization of melanoidins by IR-spectroscopy – I. Galactose – glycine melanoidins // *Org. Geochem.* 1986. V. 9. № 3. P. 117–125.
- 11 Van der Zee J., Duling D., Mason R., Eling T. The oxidation of N-substituted aromatic amines by Horseradish Peroxidase // *J. Biol. Chem.* 1989. V. 263. № 33. P. 19828–19836.

References

- 1 Yim H.-S., Kang S.-O., Hah Y.-C., Boon Chock P. et al. Free radicals generated during the glycation reaction of amino acids by methylglyoxal. *J. Biol. Chem.* 1995. vol. 270. no. 47. pp. 28228–28333.
- 2 Liang L., Zhou M., Li K., Jiang L. Facile and fast polyaniline-directed synthesis of monolithic carbon cryogels from glucose. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2018. vol. 265. no. 1. pp. 26–34. doi: 10.1016/j.micromeso.2013.01.035
- 3 Cherepanov I.S. Carbonization products in *D*-glucose – *p*-toluidin system as sorbents of carbohydrate caramels from aqueous solutions. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science.* 2019. vol. 315. 062001. doi: 10.1088/1755-1315/315/6/062001
- 4 Fukuchi S., Miura A., Okaba R., Fukushima M. et al. Spectroscopic investigations of humic-like acids formed via polycondensation between glycine, cathecol and glucose in the presents of natural zeolites. *J. Mol. Struct.* 2010. vol. 982. no. 1–3. pp. 181–186. doi: 10.1016/j.molstruc.2010.08.032
- 5 Sumerskii I.V., Krutov S.M., Zarubin M.Ya. Human-like substances formed under conditions of industrial hydrolysis of wood. *Rus. J. Appl. Chem.* 2010. vol. 83. no. 2. pp. 320–327.
- 6 Litvin V.A., Galagan R.L., Minaev B.F. Synthesis and properties of synthetic analogs of natural humic acids. *Rus. J. Appl. Chem.* 2012. vol. 85. no. 2. pp. 296–302.
- 7 Aguiar N.O., Novotny E.H., Oliveira A.L., Rumjanek V.M., Olivares F.L., Canellas L.P. Prediction of humic acid bioactivity using spectroscopy and multivariate analysis. *J. Geochem. Explor.* 2013. vol. 129. no. 1. pp. 95–102.
- 8 Cherepanov I.S., Kryukova P.S. Carbonization products in *D*-glucose – *m*-aminobenzoic acid system: synthesis and characterization. *Bashkir Chemical Bulletin.* 2019. vol. 26, no. 2. pp. 40–43. (in Russian).
- 9 Shul'tsev A.L. N-glycosides of 4-aminostyrene. *Rus. J. Jen. Chem.* 2014. vol. 84. № 2. pp. 235–241.
- 10 Rubinsztain Y., Yariv S., Ioselis P., Aizenshtat Z. et al. Characterization of melanoidins by IR-spectroscopy – I. Galactose – glycine melanoidins. *Org. Geochem.* 1986. vol. 9. no. 3. pp. 117–125.
- 11 Van der Zee J., Duling D., Mason R., Eling T. The oxidation of N-substituted aromatic amines by Horseradish Peroxidase. *J. Biol. Chem.* 1989. vol. 263. no. 33. pp. 19828–19836.

Сведения об авторах

Игорь С. Черепанов к.х.н., доцент, кафедра фундаментальной и прикладной химии, Удмуртский государственный университет, ул. Университетская, 1, г. Ижевск, 426034, Россия, cherchem@mail.ru
 <https://orcid.org/0000-0002-0880-5474>

Information about authors

Igor S. Cherepanov Cand. Sci. (Chem.), associate professor, fundamental and applied chemistry department, Udmurt State University, Universitetskaya St., 1 Izhevsk, 426034, Russia, cherchem@mail.ru
 <https://orcid.org/0000-0002-0880-5474>

Вклад авторов

Игорь С. Черепанов написал рукопись, корректировал её до подачи в редакцию и несёт ответственность за плагиат

Contribution

Igor S. Cherepanov wrote the manuscript, correct it before filing in editing and is responsible for plagiarism

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Conflict of interest

The author declares no conflict of interest.

| | | |
|----------------------|--------------------------------|-----------------------------|
| Поступила 11/08/2019 | После редакции 19/08/2019 | Принята в печать 02/09/2019 |
| Received 11/08/2019 | Accepted in revised 19/08/2019 | Accepted 02/09/2019 |