

Синтез, строение и механизмы образования продуктов щелочной термодеструкции *D*-маннозы в водно-этанольных средах

Канд. хим. наук **И.С. Черепанов**, cherchem@mail.ru

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

Углеводное сырье является важным и доступным источником потенциально биологически активных экологически чистых продуктов. Являясь диастереомерами со сходными общими свойствами, простые моносахариды проявляют специфическую активность в процессах в живых и искусственных технологических системах, что требует изучения процессов трансформации и строения продуктов для каждого углевода, тогда как литературные данные относятся в основном к реакциям с участием *D*-глюкозы. Каталитические реакции *D*-маннозы в смешанной водно-этанольной среде в настоящей работе изучены методами электронной и колебательной спектроскопии с привлечением данных тонкослойной хроматографии. Показана активная динамика реакции уже к моменту 30 мин от начала взаимодействия, регистрируемая мониторингом значений оптической плотности рабочих растворов при длине волны равной 420 нм. Хроматограммы процессов, регистрируемые при продолжительности реакции 30; 60 и 90 мин, показывают наличие как низко-, так и высокомолекулярных продуктов термодеструкции. Целевые процессы реализуются в мягких в сравнении с «сухой» карамелизацией температурных условиях (80°C) благодаря использованию смешанного водно-спиртового растворителя. Последнее снижает количество низкомолекулярных летучих веществ, позволяя подробно исследовать строение твердых продуктов. Детальное изучение ИК-Фурье спектров и их вторых производных, выделенных из реакционных систем твердых продуктов, показывает наличие углеводных колец (полосы в интервалах 800–1000 и 1140–1175 см⁻¹) и неопределенных функций, в частности C=C, C=O, COOH (полосы в интервале 1600–1750 см⁻¹), как основных структурных элементов. На основании полученных данных, основными процессами формирования структуры продуктов термодеструкции в изученной системе предполагается окислительное расщепление фенольных форм углеводов, протекающее параллельно с образованием α-дикарбонильных производных с их последующей альдольно-кетоновой конденсацией, на поздних стадиях ощутим вклад реакций гликозилирования. Гетерофункциональная структура продуктов сообщает им практически значимые свойства природных колеров, а также антибактериальную и восстановительную активность.

Ключевые слова: химические методы анализа; *D*-манноза; ИК-Фурье спектроскопия; водно-этанольные среды; термодеструкция; структура продуктов.

DOI: 10.17586/2310-1164-2019-12-3-3-12

Synthesis, structure, and formation mechanisms of *D*-mannose alkali-catalyzed thermodestruction products in aqueous-ethanolic media

Ph. D. **Igor S. Cherepanov**, cherchem@mail.ru

*Udmurt State University
1, Universitetskaya str., Izhevsk, 426034, Russia*

Carbohydrate raw materials is an important and available source of potentially biologically active ecologically pure products. Being diastereomers with similar general properties simple monosaccharides show specific activity in processes of live and industrial technological systems, which call in studying transformation processes and products structure for each carbohydrate whereas available research data concern generally *D*-glucose reactions. Alkali-catalyzed reactions of *D*-mannose in mixed aqueous-ethanolic media are studied by UV-Vis and vibrational spectroscopy with the use of thin layer chromatography and elemental analysis data. The active dynamics of reaction by the time of 30 min from the beginning of interaction registered by monitoring optical density values of solutions at the wavelength of 420 nanometers is shown. Chromatograms of processes registered at 30, 60, and 90 min also show existence of low and high-molecular thermodestruction products. Processes under investigation proceed under moderate in comparison with dry caramelization temperature conditions (80°C) due to the use of mixed aqueous-alcoholic solvent. The latter reduces quantity of low-molecular volatile products allowing to explore the structure of solid products in detail. Detailed studying of IR-Fourier transform

spectra and their second derivatives of the solid products isolated from reactionary systems shows existence the carbohydrate rings (bands at 800–1000 and 1140–1175 cm^{-1}) and unsaturated functions, in particular C=C, C=O, COOH (bands at 1600–1750 cm^{-1}), as basic structural elements. Based on data obtained the main processes of thermodestruction product structure formation in the system in question it is assumed oxidizing cleavage of carbohydrate enolic forms together with α -dicarbonyl derivatives' formation with their subsequent aldol-type condensation, glycosylation processes influencing at the later stages. Thermodestruction products' heterofunctionality is responsible for their natural color properties, antibacterial, and reductive activity.

Keywords: chemical analysis methods; *D*-mannose; IR-Fourier transform spectroscopy; aqueous-ethanolic media; thermodestruction; product structure.

Введение

Природные и синтетические производные простых углеводов в настоящее время рассматриваются как биологически активные продукты, обладающие важными физико-химическими и физиологическими свойствами. Термическая обработка углеводов в «сухих» условиях, а также в жидких средах различного состава позволяет получать экологически чистые природные пищевые красители [1], для ряда продуктов карамелизации сахаров доказаны антиоксидантные свойства [2].

Наиболее доступной синтетической базой представляются моносахариды, в частности *D*-глюкоза и *D*-галактоза, являющиеся одновременно наиболее распространенными и важными. Их диастереомер – *D*-манноза – менее распространена, при этом не менее интересна как потенциальный предшественник практически значимых продуктов, обладающих антиоксидантной и антимуtagenной активностью [3, 4], при этом процессы каталитической трансформации маннозы, относящиеся к группе реакций неферментативного окрашивания, и строение их продуктов остаются малоизученными.

Структура биополимеров на основе углеводов традиционно изучается различными физическими и физико-химическими методами. С развитием техники эксперимента появляется возможность детализировать структурные особенности биологически активных веществ и продуктов их трансформации. В работе [5] исследованы процессы «сухой» карамелизации *D*-маннозы и других моносахаридов методом масс-спектрометрии, при этом показано, что карамелизованные углеводы представляют собой олиго- и полимерные составы, включающие исходные и трансформированные пиранозные кольца. Методы ^1H и ^{13}C -ЯМР использованы для изучения строения моносахаридных полигликозидов, полученных каталитической поликонденсацией, что позволило оценить характер связывания углеводных циклов [6].

ИК-Фурье спектроскопия относится к числу немногих неразрушающих методов исследования, остающихся наиболее быстрым и информативным источником данных о молекулярной структуре биологически активных веществ [7]. Особенно актуальным это является для химии углеводов и их производных, для которых накоплен обширный корреляционный материал, позволяющий с высокой степенью достоверности производить отнесение полос в спектрах углеводных структур, несмотря на их сложность [7]. Важной является возможность количественной оценки параметров структуры на основании данных, полученных обработкой ИК-Фурье спектров, дополнительные возможности открываются при использовании производных спектров [8].

Процессы формирования структуры продуктов термообработки углеводов также изучены в различных вариантах экспериментальных условий [9–12], при этом лишь незначительное число работ посвящено исследованиям поведения *D*-маннозы. Авторами [6] исследованы процессы кислотно-катализируемой поликонденсации в кислой среде с образованием полиманнопиранозидов с различным характером связи между $\alpha(\beta)$ -*D*-Manp-фрагментами. Последние играют существенную роль в пищевой промышленности, являясь регуляторами физико-химических свойств напитков [13], что предполагает гликозидные связи важным структурным фрагментом трансформированных моносахаридов. По имеющимся данным [14], высокомолекулярные производные маннозы, по строению сходные с природными глюкоманнанами, перспективны для получения мягких карамелей, не содержащих желатин, при этом механизмы протекающих при этом процессов и строение карамелизованных продуктов не приводятся. Данные по изучению катализируемых щелочью реакций *D*-маннозы и строению образующихся при этом продуктов автором в литературе не найдены, причем реакции

в щелочных и нейтральных средах являются более значимыми в практическом плане для пищевой промышленности и процессов переработки в сельском хозяйстве [15].

Ранее было проведено сравнительное исследование динамики процессов карамелизации *D*-маннозы, *D*-глюкозы и *D*-галактозы в слабощелочных водно-этанольных средах [16], при этом показано сходство свойств традиционно синтезируемых карамелей и выделенных нами веществ. Тем не менее, детализация закономерностей протекания термодеструкции и эволюции структуры продуктов проведена не была, в связи с чем целью настоящей работы являлось изучение механизмов образования и строения продуктов щелочной термодеструкции *D*-маннозы в водно-этанольных средах.

Объекты и методы исследований

Для изучения целевых процессов 0,002 моль *D*-маннозы (Merck) растворяли в 20 мл этанола (96% EtOH, Merck), щелочь (0,1 н. NaOH) объемом 3 мл добавляли после растворения углевода из капельной воронки. Реакционную систему термостатировали в трехгорлой круглодонной колбе с обратным холодильником в термостате с водяным нагревом при температуре термостата 8°C. В ходе реакции через заданные промежутки времени (30; 60 и 90 мин) из реакционной среды отбирали пробы (1 мл), которые разбавляли этанолом (1:5) и фотометрировали в кварцевых кюветах с шагом 5 нм в интервале длин волн 200–700 нм (спектрофотометр СФ-2000, ОКБ «СПЕКТР», Россия). Обработка спектров проводилась в программе MS Excel. Тонкослойная хроматография (ТСХ) выполнялась на пластинках Silica gel (Sigma-Aldrich) в элюентной системе бутанол–этанол–вода (5:2:1). Проявление хроматограмм проводилось в иодной камере, пробы для ТСХ отбирались через те же временные интервалы.

По окончании измерений растворитель удалялся, твердые продукты промывались и высушивались, после чего снимались ИК-Фурье спектры в формате поглощения в таблетках KBr 1:250 (ИК-Фурье спектрометр ФСМ-2201, ООО «ИНФРАСПЕК», Россия) по стандартным методикам в интервале волновых чисел 400–4000 см⁻¹ со спектральным разрешением 2–4 см⁻¹ при количестве сканов 40, с предварительной регистрацией опорного спектра. Исходные спектры обрабатывались в программе FSpec и представлены в соответствии с рекомендациями Coblenz Society. Спектры вторых производных получены в результате численного дифференцирования с использованием сглаживания полиномом 4-го порядка в окнах до 15 точек, анализ и отнесение проводились по экстремумам ниже нулевой линии. Кратность измерений составляла не менее трех экспериментов.

Результаты и их обсуждение

Изучение динамики протекания целевых процессов показывает неравномерное изменение оптической плотности в ультрафиолетовой части спектра (рисунок 1).

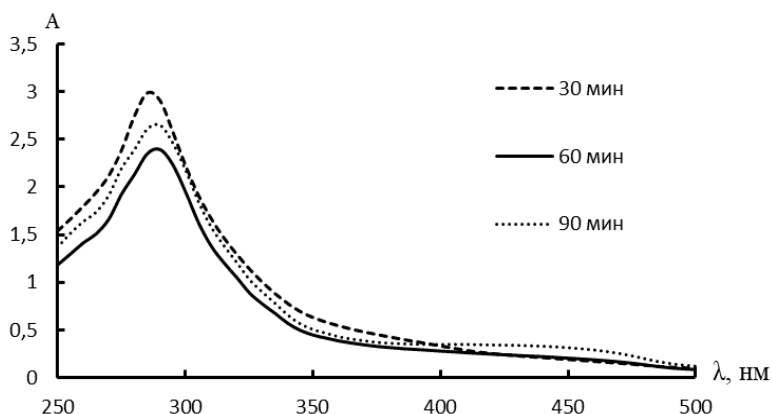


Рисунок 1 – Электронные спектры поглощения рабочих растворов в процессе термостатирования
 Figure 1. Electronic absorption spectra of experimental solutions during thermostating

В видимой области ($\lambda > 400$ нм) при этом происходит постепенное нарастание интенсивности окрашивания растворов, что также отчетливо проявляется и при визуальном наблюдении (рисунок 2).

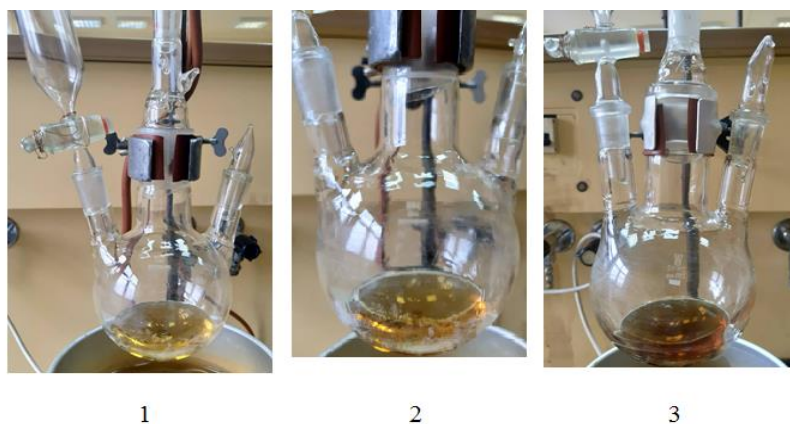


Рисунок 2 – Динамика нарастания окрашивания растворов при термостатировании в течение:
1 – 30 мин ($A_{420} = 0,37$); 2 – 60 мин ($A_{420} = 0,39$); 3 – 90 мин ($A_{420} = 0,45$)

Figure 2. Dynamics of solution color increase during thermostating at:
1 – 30 min ($A_{420} = 0,37$); 2 – 60 min ($A_{420} = 0,39$); 3 – 90 min ($A_{420} = 0,45$)

Данные тонкослойной хроматографии (рисунок 3) позволяют предположить образование продуктов термодеструкции различной молекулярной массы при практически полном отсутствии свободного углевода в системе уже к 30 мин термостатирования. В дальнейшем пятен в интервале $R_F = 0,3-0,6$ уже не наблюдается. Последнее свидетельствует о высокой динамике процессов в принятых экспериментальных условиях. На основании близости характера электронных спектров и значений R_F на хроматограммах можно предположить, что в принятых условиях основные процессы характеризуются общим неизменным во времени характером. Тем не менее, для детализации закономерностей процессов образования промежуточных и конечных продуктов требуется привлечение данных ИК-Фурье спектроскопии с анализом в нескольких частотных диапазонах.

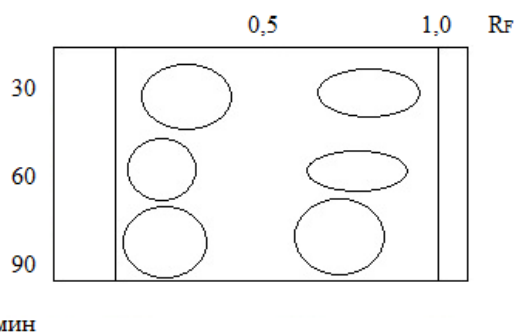


Рисунок 3 – ТС-хроматограммы, полученные в процессе термостатирования рабочих растворов
Figure 3. Thin-layer chromatograms registered during thermostating experimental solutions

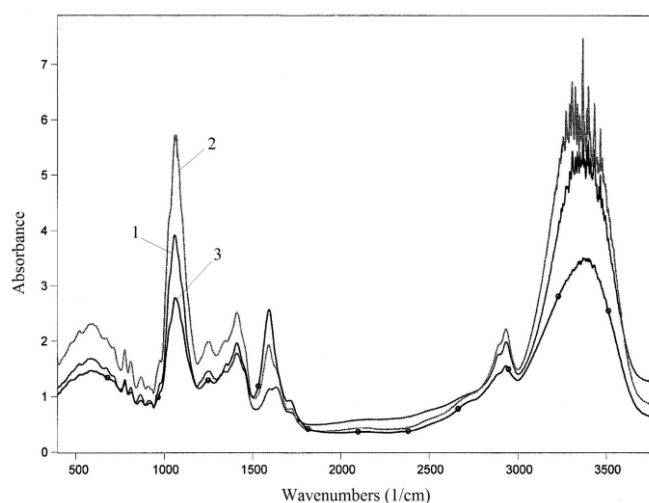


Рисунок 4 – ИК-Фурье спектры продуктов термодеструкции, выделенные из растворов, термостатированных в течение: 1 – 30 мин; 2 – 60 мин; 3 – 90 мин
Figure 4. IR-Fourier transform spectra of thermodestruction products, isolated from the solutions, thermostatted at: 1 – 30 min; 2 – 60 min; 3 – 90 min

Характер ИК-Фурье спектров твердых продуктов показывает близкий профиль полос (рисунок 4), отнесение основных полос поглощения в целом известно [16]. Тем не менее, анализ спектральных сигналов как по интенсивности, так и по положению позволяет сделать более детальные выводы. В частности, можно отметить общее снижение интенсивности полос в области 700–1000 cm^{-1} в сравнении с исходным углеводом [7, 16].

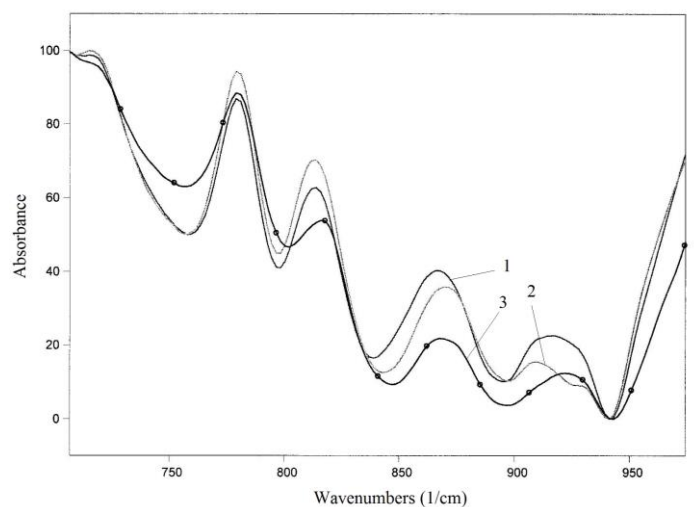


Рисунок 5 – Фрагменты ИК-Фурье спектров (в диапазоне 700–1000 cm^{-1}) продуктов термодеструкции, выделенные из растворов, термостатированных в течение: 1 – 30 мин; 2 – 60 мин; 3 – 90 мин
 Figure 5. IR-Fourier transform spectra fragments (in 700–1000 cm^{-1} area) of thermodestruction products, isolated from the solutions, thermostatted at: 1 – 30 min; 2 – 60 min; 3 – 90 min

Последнее может свидетельствовать о протекании процессов межмолекулярного взаимодействия пиранозных колец *D*-маннозы по типу поликонденсации [6]. Кроме того, можно отметить и снижение интенсивности полос в области 813; 875 и 915 cm^{-1} , относимых к специфическим колебаниям фрагментов гликозидных циклов (β_{COH} , β_{CH} , ν^{COG} , δ_{ring}), по мере увеличения продолжительности термостатирования (рисунок 5), что подтверждает сделанный выше вывод. Вторые производные спектральных полос (рисунок 6) показывают смещение базовой для *D*-маннозы полосы при 813 cm^{-1} в коротковолновую область, что согласно данным [6] соответствует образованию олигогликозидных структур.

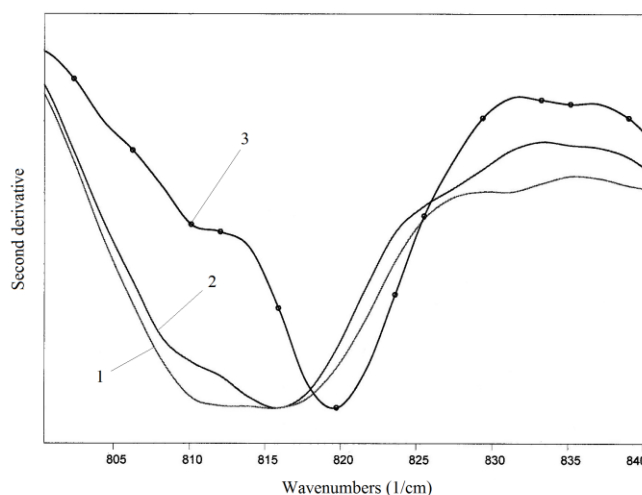


Рисунок 6 – Фрагменты спектров вторых производных (в диапазоне 800–840 cm^{-1}) продуктов термодеструкции, выделенные из растворов, термостатированных в течение: 1 – 30 мин; 2 – 60 мин; 3 – 90 мин
 Figure 6. Second derivative spectra fragments (in 800–840 cm^{-1} area) of thermodestruction products, isolated from the solutions, thermostatted at: 1 – 30 min; 2 – 60 min; 3 – 90 min

Проблема идентификации С-О-С'-фрагментов в структуре углеводов и их производных на основании данных ИК спектроскопии обсуждается достаточно давно [7]. Основной трудностью изучения характера данного типа структурных фрагментов является уменьшение числа наблюдаемых сигналов в ИК спектрах в сравнении с исходными моносахаридами. Полосы, регистрируемые в полигликозидных системах, хуже разрешены и зачастую являются составными. Последнее требует

применения методов обработки спектров, позволяющих эффективно разделять такие сложные спектральные контуры, как численное дифференцирование и Фурье-деконволюция [7]. Наиболее информативными частотными диапазонами, позволяющими достоверно идентифицировать наличие гликозидных связей в структуре, являются интервалы 950–1000 и 1140–1175 cm^{-1} . Полосы в этих случаях относятся к комплексным валентным колебаниям ν_{CO} и ν_{CC} в совокупности с деформационными колебаниями CCH, CON и HCO [17]. На рисунках 7 и 8 представлены фрагменты спектров вторых производных в указанных областях.

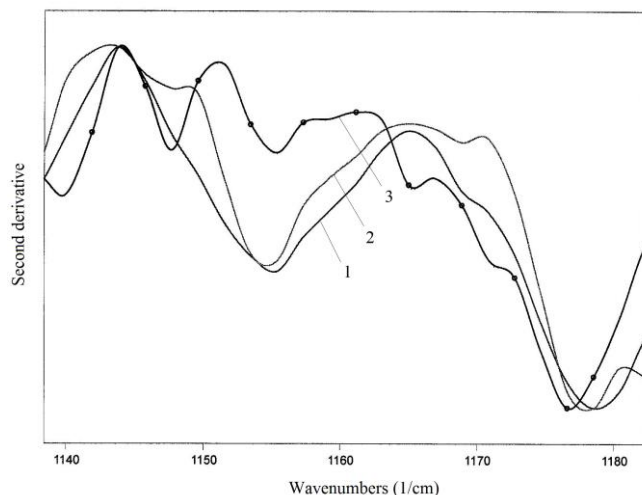


Рисунок 7 – Фрагменты спектров вторых производных (в диапазоне 1140–1180 cm^{-1}) продуктов термодеструкции, выделенные из растворов, термостатированных в течение: 1 – 30 мин; 2 – 60 мин; 3 – 90 мин

Figure 7. Second derivative spectra fragments (in 1140–1180 cm^{-1} area) of thermodestruction products, isolated from the solutions, thermostatted at: 1 – 30 min; 2 – 60 min; 3 – 90 min

Полоса при 1155 cm^{-1} со временем ослабевает и постепенно формируется новый сигнал при 1149 cm^{-1} , аналогичная ситуация наблюдается со смещением полосы от положения 953 cm^{-1} к новому экстремуму при 963 cm^{-1} .

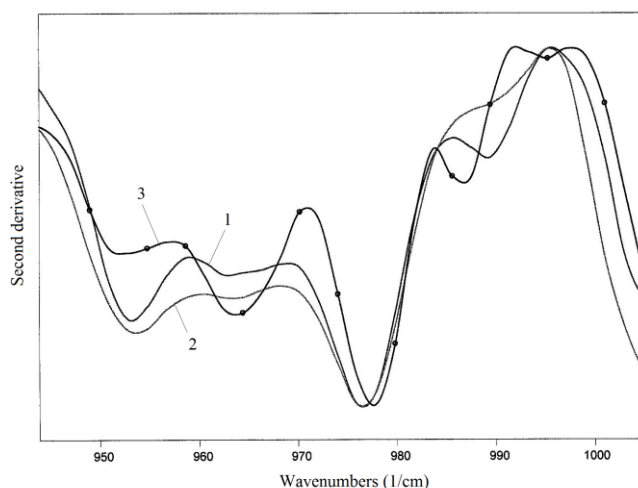


Рисунок 8 – Фрагменты спектров вторых производных (в диапазоне 950–1000 cm^{-1}) продуктов термодеструкции, выделенные из растворов, термостатированных в течение: 1 – 30 мин; 2 – 60 мин; 3 – 90 мин

Figure 8. Second derivative spectra fragments (in 950–1000 cm^{-1} area) of thermodestruction products, isolated from the solutions, thermostatted at: 1 – 30 min; 2 – 60 min; 3 – 90 min

Подобные изменения спектральных контуров свидетельствуют о протекании процессов с сохранением структуры гликозидного кольца, взаимодействующего при этом по одному или нескольким C-OH-фрагментам [6]. Полученные данные свидетельствуют о возможности взаимодействия на поздних ($t > 60$ мин) стадиях межмолекулярного гликозилирования.

Происхождение описанных выше полос достаточно сложно. Отмечается [17], что полоса при 1149 cm^{-1} в природных полисахаридах, содержащих 1→4 и 1→6 гликозидные связи, представляется в основном как $\nu_{\text{CC}} + \nu_{\text{COC}}^{\text{as}}$. Сигналы в интервале 950–1000 cm^{-1} оцениваются еще более сложными и включают компоненты ν_{CO} , ν_{CC} , β_{CCO} , «пульсирующие» колебания углеводных колец.

Известно, что реакции моносахаридов как в водных, так и смешанных в растворителях в присутствии щелочей начинаются с процессов ионизации и енолизации [15]. Дальнейшие процессы являются по своей сути реакциями функционализации, что отчетливо видно в спектрах в области 1500–1800 см⁻¹ (рисунок 9).

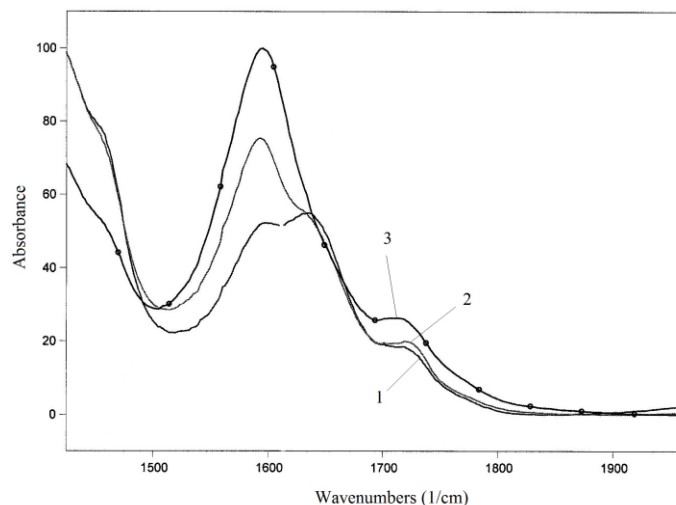


Рисунок 9 – Фрагменты ИК-Фурье спектров (в диапазоне 1400–2000 см⁻¹) продуктов термодеструкции, выделенные из растворов, термостатированных в течение: 1 – 30 мин; 2 – 60 мин; 3 – 90 мин
 Figure 9. IR-Fourier transform spectra fragments (in 1400–2000 cm⁻¹ area) of thermodestruction products, isolated from the solutions, thermostatted at: 1 – 30 min; 2 – 60 min; 3 – 90 min

Сигнал при 1600 см⁻¹, интенсивность которого растет со временем, относится к валентным колебания сопряженных С=С-связей. Полоса при 1630 см⁻¹, которая вначале проявляется в виде четкого максимума, постепенно сливающаяся с полосой при 1600 см⁻¹, может отвечать сопряженным карбонильным группам [18]. Детальный анализ спектральных полос в интервале 1600–1630 см⁻¹ показывает наличие нескольких мод, относимых к синфазным и антифазным колебаниям $\nu_{C=C}$ в сопряженных системах. Пологий максимум при 1720 см⁻¹ можно отнести к О=С-функциям в составе карбоксильных групп [18]. Данные электронной спектроскопии (рисунок 1) и визуальное наблюдение за ходом реакции (рисунок 2) показывают образование хромофоров уже на начальных этапах реакции.

На основании полученных данных далее нами проанализированы механизмы трансформации D-маннозы в условиях эксперимента. Первоначального внимания заслуживает рассмотрение образования реакционной системы углевод–растворитель. Известно [19], что растворимость маннозы в водно-этанольных средах несколько повышается с ростом температуры и существенно снижается при увеличении доли этанола в смешанном растворителе. С учетом полученных авторами [19] результатов, нами подобраны условия эксперимента (концентрация углевода и щелочи, доля этанола), позволяющие получать гомогенные системы при высоком содержании этанола. Последнее обстоятельство обеспечило режим протекания термодеструкции, в котором промежуточные продукты обладают высокой растворимостью, обеспечивая достаточную интенсивность реакций [12].

Важным экспериментальным фактом является проявление моносахаридами в этанольных растворах индивидуальных особенностей стереохимии каждого из них. Показано [20], что в условиях низкой растворимости углевода кинетика реакций определяется скоростью десорбции продуктов с поверхности моносахарида. Отмечается зависимость интенсивности протекания реакций от расположения С-О-Н-фрагментов в молекуле исходного углевода: наиболее реакционноспособными в данных условиях являются моносахариды, в том числе D-манноза, с экваториальным расположением С₄-ОН и аксиальным расположением С₂-ОН. Последнее подтверждается полученными ранее данными [16], при этом данные особенности не являются единственной причиной повышенной реакционной способности маннозы в принятых условиях.

Применение этанольных сред в качестве растворителей обеспечивает еще два благоприятствующих протеканию процессов обстоятельства:

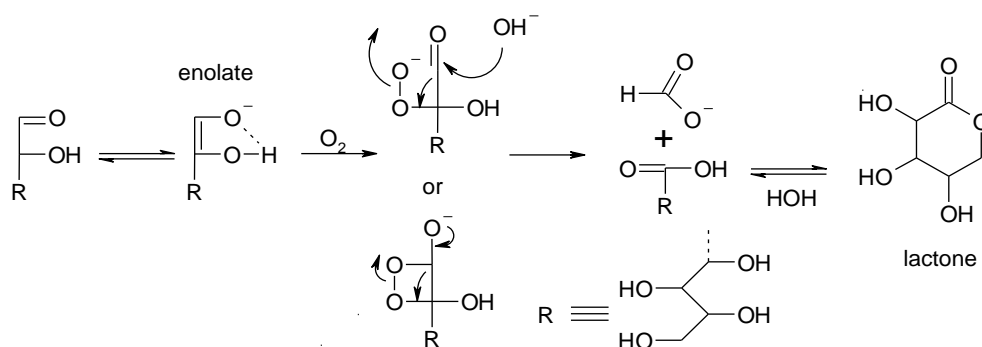
- снижение температуры реакционной среды в сравнении с процессами «сухой» карамелизации ниже 100°C, что уменьшает количество низкомолекулярных летучих веществ, позволяя более детально

исследовать строение твердых нелетучих продуктов, одновременно повышая их выход. Последнее особенно важно в том плане, что многие работы детально описывают составы летучих фракций [10, 11, 15], тогда как строение конденсированных продуктов остается неизученным;

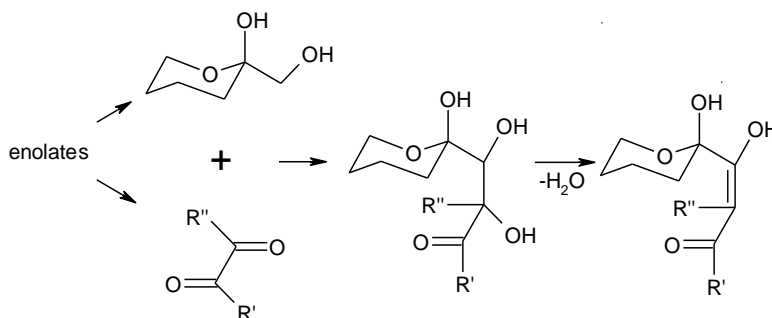
▪ увеличение содержания ациклической формы углевода в растворе. По данным [21], рост концентрации открытой формы в целом мал, но влияние на скорость реакций неферментативного окрашивания в водно-этанольных системах может быть вполне ощутимым, что дополнительно может быть вызвано увеличением растворимости промежуточных продуктов в среде с увеличением содержания этанола [12].

Таким образом, согласно полученным данным, основными продуктами являются карбоновые кислоты и их производные, образующиеся в результате окислительного распада енолятов; окрашенные продукты конденсации, содержащие непредельные функции; гликозиды, образующиеся как продукты межмолекулярного *O*-гликозилирования.

Первичными процессами, вероятно, являются реакции окислительного C_1 - C_2 -распада ионизированных ациклических форм углевода с отщеплением в простейшем случае формиатов (деградация по Шпенглеру–Пфанненштилю или аналогичные ей):



Данные процессы являются источниками карбоновых кислот (их солей, эфиров, лактонов), которые подробнее других продуктов описаны в литературе [15]. Со временем их содержание в системе растет, что отражается в увлечении интенсивности размытой полосы с максимумом при 1720 см^{-1} (рисунок 9). Кроме того, данные процессы закономерно приводят к увеличению кислотности растворов по мере протекания реакции, что также изучено достаточно подробно. Параллельно происходит изомеризация и дегидратация енолятов с образованием α -дикарбонильных соединений [15], способных к дальнейшей конденсации альдольно-кетонового типа:

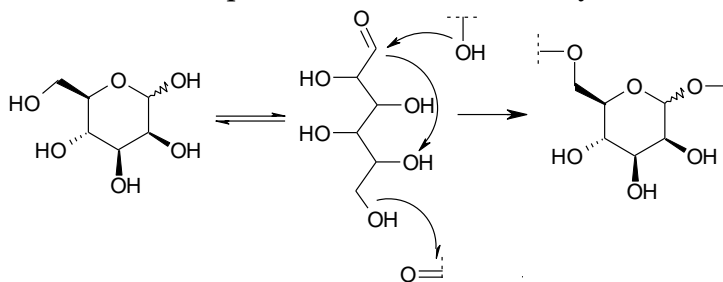


В этом случае реакции протекают по общеизвестному механизму, образуются продукты конденсации, строение которых, по всей видимости, неоднородно и в существенной степени зависит от условий. Можно с достаточной уверенностью предполагать образование сопряженных систем типа енонов $O=C-(C=C)_n$ или β -дикетонов $O=C-CH=C(OH)$, о чем свидетельствует положение главных максимумов наиболее интенсивных полос ($1600, 1630\text{ см}^{-1}$). Известным фактом является зависимость положения полос $\nu_{C=C}$ от величины значения n , т.е. от длины сопряжения: рост n приводит к смещению значений $\nu_{C=C}$ в длинноволновую область и интенсивные сигналы при 1600 см^{-1} характерны для систем с $n \geq 3$. Смещение и постепенное сглаживание максимума при 1630 см^{-1} может являться следствием процессов конденсации с участием карбонильных групп енонов.

На более поздних этапах, как было указано выше, в ИК-Фурье спектрах появляются дополнительные полосы, подтверждающие образование межмолекулярных $C-O-C'$ -связей. Наиболее распространенным случаем является гликозилирование через стадию образования оксокарбениевого

иона, либо его ионной пары с гликозил-акцептором [22]. Возможность реализации такого механизма обеспечивается наличием веществ кислотной природы в растворе, либо, по мнению авторов [11], идет при повышенных температурах и высоких концентрациях с участием межмолекулярных водородных связей. Показано [9], что каталитическое межмолекулярное гликозилирование возможно уже при температуре 60°C.

Селективность образования гликозидных связей, вероятно, невысокая [6], при этом с теоретических позиций наиболее активным должен быть C₆-ОН, как пространственно более доступный, что также подтверждается экспериментально [9]. Повышенная селективность гликозилирования по первичной гидроксогруппе может объясняться альтернативным механизмом с участием открытой формы углевода:



Подобный механизм может иметь место благодаря повышению содержания ациклической формы *D*-маннозы в растворе в условиях эксперимента. Следует отметить, что содержание олигогликозидных фрагментов в структуре твердых продуктов деструкции в сравнении с процессами «сухой» карамелизации [5] невелико: описанные выше характерные для колебаний C-O-C'-связей полосы сравнительно малоинтенсивны. Тем не менее, детальный анализ с привлечением данных производной спектроскопии позволяет, в отличие от выполненного ранее [16] общего рассмотрения исходных спектров, регистрировать тонкую структуру сигналов, расширяя возможности традиционных химических и физико-химических методов контроля углеводного сырья.

Заключение

Проведенные исследования показывают возможность получения продуктов термодеструкции *D*-маннозы в мягких температурных режимах при поддержании достаточной интенсивности реакций благодаря использованию смешанных водно-этанольных сред. Комплексное применение физико-химических методов исследования позволило изучить строение выделенных твердых продуктов, при этом наиболее информативными оказались ИК диапазоны 800–1000; 1140–1175 и 1600–1730 см⁻¹. Основными структурными элементами показаны ациклические функционализированные хромофорные фрагменты, а также связанные с ними и между собой углеводные кольца. Обоснованы механизмы формирования структуры, дана оценка развитию процессов во времени: невысокая начальная щелочность позволяет реализовать несколько видов последовательно-параллельных реакций: окислительный распад, процессы изомеризации, элиминирования и конденсации, на поздних этапах ощутим вклад процессов межмолекулярного *O*-гликозилирования. Гетерофункциональная структура выделенных продуктов сообщает им практически значимые свойства природных колеров, а также антибактериальную и восстановительную активность.

References

1. Tsai P., Yu T., Chen S., et al. Interactive role of color and antioxidant capacity of caramels. *Food Res. Int.* 2009, V. 42, no. 2, pp. 380–386.
2. Haghparast S., Shabanpour B., Kashiri H. et al. A comparative study on antioxidative properties of carameled reducing sugars; inhibitory effect on lipid oxidative and sensory improvement of glucose carameled products in shrimp flesh. *J. Agr. Sci. Tech.* 2013, V. 15, no. 1, pp. 87–99.
3. Liu M., Li J., Li B. Mannose-modified polyethylenimine: a specific and effective antibacterial agent against *Escherichia coli*. *Langmuir.* 2018, V. 34, no. 4, pp. 1574–1580.
4. Lewis J.E., McDaniel H.R., Agronin M.E., et al. The effect of an aloe poly-mannose multinutrient complex on cognitive and immune functioning in Alzheimer's disease. *J. Alzh. Dis.* 2013, V. 33, no. 2, pp. 393–406.
5. Golon A., Kuhnert N. Characterization of «caramel-type» thermal decomposition products of selected monosaccharides including fructose, mannose, galactose, arabinose and ribose by advanced electrospray ionization mass spectrometry methods. *Food & Function.* 2013, V. 4, no. 10, pp. 1040–1050.

6. Wang H., Cheng X., Shi Y., Le G. Preparation and structural characterization of poly-mannose synthesized by phosphoric acid catalyzation under microwave irradiation. *Carbohydr. Polym.* 2015, V. 121, no. 2, pp. 355–361.
7. Nikonenko N.A., Buslov D.K., Sushko N.I. et al. Spectroscopic manifestation of stretching vibrations of glycosydic linkages in polysaccharides. *J. Mol. Struct.* 2005, V. 752, no. 1, pp. 20–24.
8. Derkacheva O. Yu. Estimation of aromatic structure contents in hardwood lignins from IR absorption spectra. *J. Appl. Spectrosc.* 2013, V. 80, no. 5, pp. 688–694.
9. Long Y., Yu Y., Song B., et al. Polymerization of glucose during acid-catalyzed pyrolysis at low temperatures. *Fuel.* 2018, V. 230, no. 1, pp. 80–83.
10. Pilath H., Nimlos M., Mittal A., et al. Glucose reversion reaction kinetics. *J. Agric. Food Chem.* 2010, V. 58, no. 11, pp. 6131–6140.
11. Matsuoka S., Kawamoto H., Saka S. Retro-aldol-type fragmentation of reducing sugars preferentially occurring in polyether at high temperature: role of the ether oxygen as a base catalyst. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2012, V. 93, no. 1, pp. 24–32.
12. Feng S., Wei R., Leitch M., et al. Comparative study on lignocellulose liquefaction in water, ethanol, and water/ethanol mixture: role of ethanol and water. *Energy.* 2018, V. 155, no. 2, pp. 234–241.
13. Li M., Du J., Han Y., et al. Non-starch polysaccharides in commercial beers on China market: Mannose-polymers content and its correlation with beer physicochemical indices. *J. Food Comp. Anal.* 2019, V. 79, pp. 122–127.
14. Hu X., Shi Y., Zhang P., et al. D-Mannose: properties, production and application: an overview. *Comp. Rev. Food Sci. Food Safety.* 2016, V. 15, pp. 773–785.
15. Knill C., Kennedy J. Degradation of cellulose under alkaline conditions. *Carbohydr. Polym.* 2003, Vol. 51, no. 2, pp. 281–300.
16. Cherepanov I.S., Botalova O.O. Processes dynamics and caramelization products structure of aldohexoses in alkaline aqueous-ethanolic media. *Technology and merchandizing of the innovate foodstuff.* 2018, no. 1, pp. 35–39 (In Russian).
17. Wiercigroch E., Szafraniec E., Czamara K., et al. Raman and infrared spectroscopy of carbohydrates: a review. *Spectrochim. Acta: Part A.* 2017, V. 185, no. 2, pp. 317–335.
18. Patil S., Heltzel J., Lund C. Comparison of structural features of humins formed catalytically from glucose, fructose and 5-hydroxymethylfurfuraldehyde. *Energy Fuels.* 2012, V. 26, no. 11, pp. 5281–5293.
19. Gong X., Wang C., Zhang L., et al. Solubility of xylose, mannose, maltose monohydrate, and trehalose dehydrate in ethanol-water solutions. *J. Chem. Eng. Data.* 2012, V. 57, no. 10, pp. 3264–3269.
20. Shul'tsev A.L. N-glycosides of 4-aminostyrene. *Rus. J. Gen. Chem.* 2014, V. 84, no. 2, pp. 242–248.
21. Shen S.-C., Wu J.S.-B. Maillard browning in ethanolic solutions. *J. Food Sci.* 2004, V. 69, no. 4, pp. 273–279.
22. van der Vorm S., Hansen T., Overkleeft H., et al. The influence of acceptor nucleophilicity on the glycosylation reaction mechanism. *Chem. Sci.* 2017, V. 8, pp. 1867–1875.

Статья поступила в редакцию 05.06.2019