

Оригинальная статья / Original article

УДК 664.11+577.1+547.9

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-4-581-589>



## Термодеструкция продукта конденсации D-маннозы с p-аминоацетанилидом в системах без растворителя

© И.С. Черепанов

Удмуртский государственный университет, г. Ижевск, Российская Федерация

**Резюме:** Методами электронной и колебательной спектроскопии изучена термодеструкция продукта конденсации D-маннозы с p-аминоацетанилидом в системах без растворителя, в частности, вазелиновом масле и KBr-матрице. Термодеструкция маннозиламина в KBr-матрице сопровождается интенсивным окрашиванием, при этом полосы в ИК-спектрах, характеризующие функционализацию аминоацетанилида сохраняют свое положение и интенсивность, что свидетельствует об отсутствии трансформации аминного фрагмента. Отмечается появление полос еноновых O=C-C=C-фрагментов 1645, 1680, 1690 см<sup>-1</sup>, а также 1750, 1780 см<sup>-1</sup>, относимых к валентным C=O колебаниям сложных эфиров и лактонов, образующихся, вероятно, в результате трансформации первичных продуктов распада маннозиламина. Термодеструкция суспензии маннозиламина в вазелиновом масле показывает меньшую в сравнении с процессами в KBr-матрице степень трансформации структуры маннозиламина в условиях эксперимента. В спектрах регистрируются полосы колебаний C=O в различном структурном окружении, а также характеризующее элиминирование ариламина смещение сигнала 1280 см<sup>-1</sup> в низкочастотную область. Спектры отражения спиртовых растворов продуктов деструкции показывают наличие только полосы 1750 см<sup>-1</sup>, тогда как частота 1780 см<sup>-1</sup> не проявляется, вероятно, по причине лабильности лактонов в растворах, обуславливающей их рециклизацию. Анализ колебательных спектров показывает отсутствие характерных для меланоидиновых N-гетероциклов полос вследствие преимущественного образования ациклических сопряженных систем и производных карбоновых кислот в исследованных системах без растворителя. В электронных спектрах спиртовых растворов продуктов деструкции обеих систем регистрируются максимумы около 260 нм, отвечающие поглощению оксиеноновых хромофоров и области непрерывного поглощения в видимой части спектра, обусловленные образованием протяженных хромофоров – продуктов конденсации интермедиатов распада маннозиламина. Полученные результаты могут быть полезны как при выборе условий получения продуктов реакции Майяра с заданной функционализацией, так и при разработке методов синтеза антиокислительных агентов для защиты от окисления полимеров и масел.

**Ключевые слова:** D-манноза, p-аминоацетанилид, лактоны, меланоидины, термодеструкция, спектроскопия

**Для цитирования:** Черепанов И.С. Термодеструкция продукта конденсации D-маннозы с p-аминоацетанилидом в системах без растворителя. Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2020. Т. 10. N 4. С. 581–589. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-4-581-589>

## Thermal destruction of D-mannose condensation products using p-aminoacetanilide in solvent-free systems

© Igor S. Cherepanov

Udmurt State University, Izhevsk, Russian Federation

**Abstract:** Thermal destruction of D-mannose condensation products using p-aminoacetanilide in solvent-free systems, such as paraffinic oil and a KBr-matrix, was studied by the methods of electronic and vibrational spectroscopy. The thermal destruction of mannosylamine in a KBr matrix is accompanied by intense coloration. At the same time, the bands in the IR spectra characterizing the functionalization of aminoacetanilide retain their position and intensity, which indicates the absence of transformation of the amine fragment. The appearance of the 1645, 1680, 1690 cm<sup>-1</sup> bands of enone O=C-C=C- fragments is noted, along with the 1750 and 1780 cm<sup>-1</sup> bands attributed to the stretching C=O vibrations of esters and lactones likely formed as a result of transformation of the primary mannosylamine degradation products. The thermal destruction of a mannosylamine suspension in paraffinic oil shows a lower transformation of the mannosylamine structure in comparison with experimental processes in a KBr matrix. The spectra depict the bands of C=O vibrations in different structural environments, as well as the signal shift of 1280 cm<sup>-1</sup> into the low-

frequency region characterizing the elimination of arylamine. The reflection spectra of the alcohol solutions of destruction products demonstrate the presence of only the  $1750\text{ cm}^{-1}$  band; the  $1780\text{ cm}^{-1}$  band does not appear probably due to the instability of lactones in solutions, which causes their recyclization. An analysis of vibrational spectra showed the absence of bands characteristic of melanoidin *N*-heterocycles due to the predominant formation of acyclic conjugated systems and carboxylic acid derivatives in the studied solvent-free systems. In the electronic spectra of the alcohol solutions of destruction products in both systems, maxima of about 260 nm were recorded. These maxima correspond to the absorption of oxygenone chromophores and the continuous absorption region in the visible part of the spectrum, caused by the formation of extended chromophores, i.e. condensation products of the intermediates of mannosylamine decomposition. The obtained results can be useful both when selecting conditions for the Maillard reaction with a given functionalization and when developing methods for the synthesis of antioxidant agents for protecting polymers and oils.

**Keywords:** *D*-mannose, *p*-aminoacetanilide, lactones, melanoidins, thermal destruction, spectroscopy

**For citation:** Cherepanov IS. Thermal destruction of *D*-mannose condensation products using *p*-aminoacetanilide in solvent-free systems. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2020;10(4):581–589. (In Russian) <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-4-581-589>

## ВВЕДЕНИЕ

Продукты начальных стадий реакции Майяра – *N*-гликозиламины, являются важными интермедиами биологических процессов [1–3]. Основным направлением превращений *N*-гликозиламинов является их распад, в том числе термораспад с образованием реакционноспособных интермедиагов, впоследствии формирующих структуру низко- высокомолекулярных окрашенных продуктов (меланоидинов) [4, 5]. Несмотря на сложность исследования реакции Майяра, связанную прежде всего со значительным количеством составляющих ее последовательно-параллельных процессов, проблема изучения меланоидинообразования остается актуальной. Меланоидины обладают комплексами важных свойств (антиоксидантные, антимикробные, антикоагулянтные), определяющимися структурно-групповым составом, который в свою очередь зависит от условий проведения реакций [2, 3].

В отличие от производных алифатических аминов ариламиноконъюгаты и их поведение в природных и искусственных системах изучено в меньшей степени [4]. Ранее нами были исследованы процессы деградации ариламиноконъюгатов в этанольных и водно-этанольных свободно-азрируемых средах [4, 5], установлено строение меланоидиновых продуктов, доказана их гетероциклическая природа. Не менее важным представляется исследование закономерностей протекания реакции Майяра в системах без растворителя [2], в том числе с ограниченным доступом кислорода, что особенно актуально для легко-окисляющихся производных арилдиаминов.

Интересными объектами исследования в практическом плане являются производные *p*-фенилендиамина, в частности *p*-аминоацетанилид [6]. Известно, что ароматические амины являются первичными антиоксидантами в процессах термоокисления полиэтилена, каучуков, масел [7], при этом ключевыми факторами применения различных антиокислительных агентов являются их ради-

калсвязывающая эффективность, токсичность, совместимость с матрицей. В процессах термодеструкции, в том числе окислительной, для молекул гликозиламинов *p*-аминоацетанилида потенциально реализуются возможности трансформации как углеводного фрагмента, так и агликона. Близкие по природе системы – антиоксиданты на основе растительного сырья, в настоящее время активно исследуются и показывают антиокислительную эффективность [8]. Конденсация *D*-глюкозы с *p*-аминоацетанилидом приводит, как было показано ранее, к образованию смеси продуктов [9], поэтому в качестве углеводного компонента была выбрана вторая по значимости и доступности моногексоза – *D*-манноза. В связи с этим целью настоящего исследования являлось изучение процессов термодеструкции продукта конденсации *D*-маннозы с *p*-аминоацетанилидом в инертных матрицах (вазелиновое масло, KBr).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез.** Эквимольную смесь (0,002 моль) *D*-маннозы и *p*-аминоацетанилида (ч.д.а.) термостатировали в 15 мл этанола («Мерск») при 70 °С в течение 0,5 ч в колбе с обратным холодильником, при этом исходные реагенты полностью растворялись. Контроль за ходом реакции осуществили методом ТСХ («Silufol», элюентная система бутанол – этанол – вода в соотношении 5:2:1). По окончании процесса растворитель удаляли, твердый продукт дважды промывали безводным эфиром и высушивали в вакуум-эксикаторе. Выделенный продукт представлял собой твердое вещество серого цвета, растворимое в воде и умеренно растворимое в этаноле. Температура плавления,  $T_{пл.}$ , составляла 132 °С, выход продукта – 81%. Элементный анализ: найдено, %: С – 53,70; Н – 6,50; N – 9,10;  $C_{14}H_{20}O_6N_2$ ; вычислено, %: С – 53,85; Н – 6,41; N – 8,97.

**Изучение процессов термодеструкции.** 2,5 мг синтезированного продукта смешивали с

250 мг предварительно прокаленного (600 °С, 4 ч) KBr, полученную массу измельчали и прессовали на ручном прессе в таблетки диаметром 10 мм. ИК-Фурье спектры образцов снимали на спектрометре ФСМ-2201 в интервале волновых чисел 400–4000 см<sup>-1</sup> с разрешением по волновому числу 4 см<sup>-1</sup> (40 сканов). Спектры вторых производных получены в результате численного дифференцирования с использованием сглаживания полиномом 4-го порядка в окнах до 15 точек, анализ и отнесение проводили по экстремумам выше нулевой линии. Спектры регистрировали непосредственно перед испытаниями (25 °С) и после термоокислительного стресса, который моделировали нагреванием таблетированных образцов при 140 °С в течение 3 ч в свободно-аэрируемой атмосфере в сушильном шкафу [3, 7]. Образцы после термостатирования и регистрации колебательных спектров помещали в 96%-й раствор этанола (50 мл) на 10 ч. Электронные спектры спирторастворимой фракции снимали в кварцевых кюветках (*l* = 1 см) на спектрофотометре СФ-2000 в интервале длин волн 200–800 нм с шагом 5 нм, спектры отражения – на приставке МНПВО-36 с разрешением 4 см<sup>-1</sup> (60 сканов).

1%-ую суспензию синтезированного продукта в вазелиновом масле готовили смешением и растиранием требуемых количеств компонентов (2,5 мг продукта и 0,3 мл масла) и наносили тонким слоем на инертную подложку из KBr диаметром 40 мм. Термостатирование проводили в условиях, аналогичных описанным выше. Съемка колебательных спектров велась в интервале волновых чисел 400–4000 см<sup>-1</sup> с разрешением по волновому числу 4 см<sup>-1</sup> с использованием чистой KBr-подложки для регистрации опорного спектра. После испытаний проводили экстракцию твердых продуктов деструкции в 96%-м этаноле, электронные и колебательные спектры спирторастворимой фракции регистрировали аналогично описанному выше.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В ходе N-гликозилирования происходит образование маннозиламина, структурные особенности которого отражаются в колебательном спектре (рис. 1, спектр 1). Полоса при 1018 см<sup>-1</sup> относится к C<sub>1</sub>-N колебаниям аномерного центра гликозиламина [10], при этом несколько пиков в области 1010–1090 см<sup>-1</sup> подтверждают пиранозную форму гликозидного остатка.

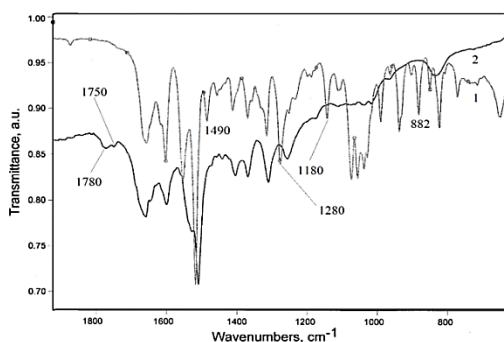
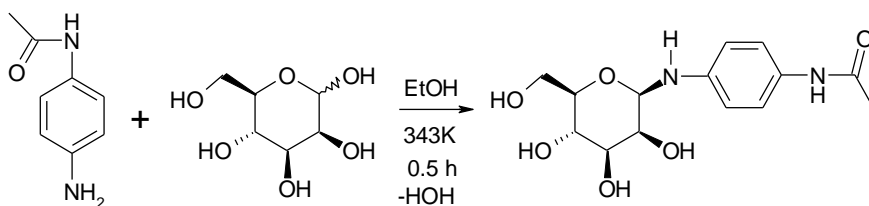


Рис. 1. ИК-Фурье спектры маннозиламина в KBr-матрице при температуре, °С: 1 – 25; 2 – 140, 3 ч

Fig. 1. IR-Fourier transform spectra of mannosylamine in KBr-matrix: 1 – 25 °С; 2 – 140 °С, 3 h

Полоса 882 см<sup>-1</sup> ( $\delta_{C_1-N_{axial}}$ ) свидетельствует о преимущественной  $\beta$ -конфигурации аномерного центра [11]. Таким образом, синтезированный продукт является *l*-(N- $\beta$ -D-маннопиранозиламино)ацетанилидом.

Термодеструкция маннозиламина в KBr-матрице сопровождается интенсивным окрашиванием и изменяет профиль спектра (см. рис. 1, спектр 2): полосы, характеризующие функциона-

лизацию ацетанилида 1500–1660 см<sup>-1</sup> ( $\nu_{C=O}$ ,  $\delta_{NH}$ ,  $\nu_{C=C}$ ) сохраняют свое положение и интенсивность, что свидетельствует об отсутствии трансформации аминного фрагмента [6]. Частоты углеводных фрагментов (850–1100 см<sup>-1</sup>) в спектре не зафиксированы, что свидетельствует о деструкции гликозидного кольца. Интенсивная полоса 1280 см<sup>-1</sup>, относимая к валентным колебаниям C-N-C<sub>ar</sub> алкилариламинов [8], нивелируется и смещается в низкочастотную область на 20 см<sup>-1</sup>, что вероятно, свидетельствует о термическом элиминировании амина [4]. Отмечено уширение полос при 1540 см<sup>-1</sup> (поглощение -C(OH)=CH-C(O)-) [12] и в области 1620–1700 см<sup>-1</sup>, что можно отнести к колебаниям O=C-C=C-фрагментов, образующихся в ходе меланоидинообразования. Более отчетливо появление новых полос проявилось в спектрах вторых производных (рис. 2), в частности, зарегистрированы полоса 1645 см<sup>-1</sup> (гидроксиеноны) и дублет 1680 и 1690 см<sup>-1</sup> (еноны) [13].

Важно отметить, что появляются полосы 1750 и 1780 см<sup>-1</sup>, относимые к  $\nu_{C=O}$  колебаниям сложных эфиров,  $\gamma,\delta$ -лактонов [13], образующихся также в результате трансформации первичных продуктов распада маннозиламина.

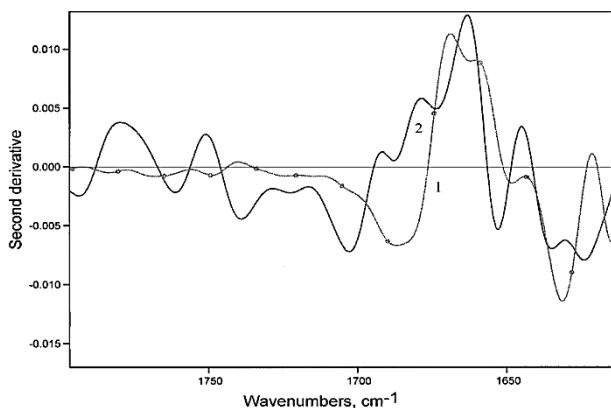


Рис. 2. Вторые производные полос ИК-Фурье спектров маннозиламина в KBr-матрице при температуре, °C: 1 – 25; 2 – 140, 3 ч

Fig. 2. IR-Fourier transform spectral bands second derivatives of mannosylamine in KBr-matrix: 1 – 25 °C; 2 – 140 °C, 3 h

Изучение процессов термодеструкции суспензий маннозиламина в вазелиновом масле позволяет моделировать процессы в системе с ограниченным доступом кислорода. При этом масло в условиях эксперимента практически не растворяет продукты термодеструкции и слабо подвергается окислению [14], что подтверждается визуальными наблюдениями и характером ИК-Фурье спектра (рис. 3, спектр 1). Сравнение спектров суспензий до и после термообработки (рис. 3, спектры 3 и 2) показывает меньшую в сравнении с деструкцией в KBr-матрице степень трансформации структуры в условиях эксперимента, в частности, сохраняются углеводные полосы в интервале  $900\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ . Тем не менее изменения профиля спектров происходят при тех же частотах: полоса  $1282\text{ cm}^{-1}$  смещается к значениям  $1263\text{ cm}^{-1}$ , характерным для колебаний первичной аминогруппы аминокетанилида [6]. Аналогичное описанному для KBr-системы уширение полосы в области  $1620\text{--}1680\text{ cm}^{-1}$  отвечает образованию продуктов, содержащих карбонильную функцию в различном структурном окружении. Полосы  $1403$ ,  $1750$  и  $1780\text{ cm}^{-1}$ , как было сказано выше, относятся к колебаниям карбоксильных и сложноэфирных/лактонных функций. В высокочастотной области полосы  $3450$ ,  $3330\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{OH, NH}}$ ) смещаются к значениям  $3280\text{ cm}^{-1}$ , что указывает на образование ассоциатов, стабилизированных водородными связями [3].

Детальный анализ спектральной области  $1700\text{--}1850\text{ cm}^{-1}$  показывает, что сигналы  $1750$  и  $1780\text{ cm}^{-1}$  отчетливо проявляются только через 2 ч термостатирования, вероятно, из поздних менее реакционноспособных интермедиатов (рис. 4).

Полосы  $825$  ( $\nu_{\text{C-H}}$ ),  $1517$  ( $\nu_{\text{C=C}}$ )  $\text{cm}^{-1}$ , характеризующие 1,4-дизамещенное бензольное кольцо,  $1665$  ( $\nu_{\text{C=O}}$ ,  $\delta_{\text{NH}}$ ) и  $1380$  ( $\delta_{\text{CH}_3}$ )  $\text{cm}^{-1}$  также со-

храняют свою интенсивность, что свидетельствует об отсутствии трансформации *l*-аминоацетанилидного фрагмента в процессе термостатирования [6–8]. Кроме того, в отличие от процессов в растворах [5], образования азотсодержащих гетероциклов в процессе деструкции маннозиламина не происходит, на что указывает отсутствие характерных для меланоидиновых N-гетероциклов полос [4, 5] вследствие преимущественного образования ациклических сопряженных систем и производных карбоновых кислот в ходе процессов [15].

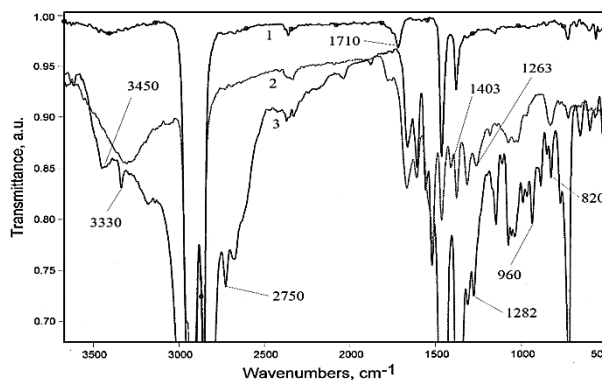


Рис. 3. ИК-Фурье спектры: 1 – вазелиновое масло (140 °C, 3 ч); 2 – суспензия маннозиламина (140 °C, 3 ч); 3 – суспензии маннозиламина (25 °C)

Fig. 3. IR-Fourier transform spectra: 1 – vaseline oil (140 °C, 3 h); 2 – mannosylamine-suspension (140 °C, 3 h); 3 – mannosylamine-suspension (25 °C)

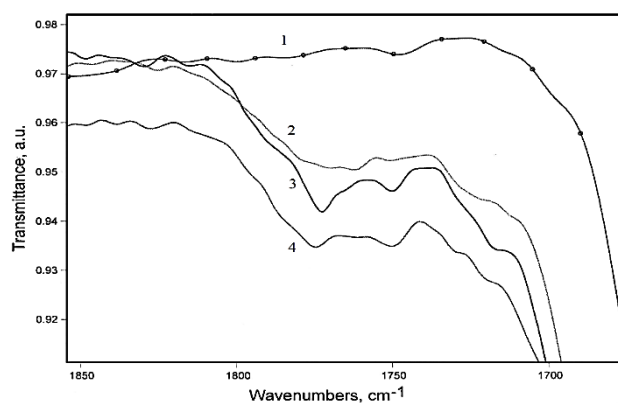


Рис. 4. Фрагменты ИК-Фурье спектров суспензии маннозиламина: 1 – 25 °C; 2 – 140 °C, 1 ч; 3 – 140 °C, 2 ч; 4 – 140 °C, 3 ч

Fig. 4. IR-Fourier transform spectra fragments of mannosylamine-suspension: 1 – 25 °C; 2 – 140 °C, 1 h; 3 – 140 °C, 2 h; 4 – 140 °C, 3 h

Спектры МНПВО фракции спирторастворимых продуктов представлены на рис. 5. Сравнение спектров с представленными выше показывает перераспределение интенсивности полос в пользу частоты  $1750\text{ cm}^{-1}$ , при этом появляется



обертон при  $1925\text{ см}^{-1}$ , регистрирующийся в спектрах первичных ариламинов [6, 16].

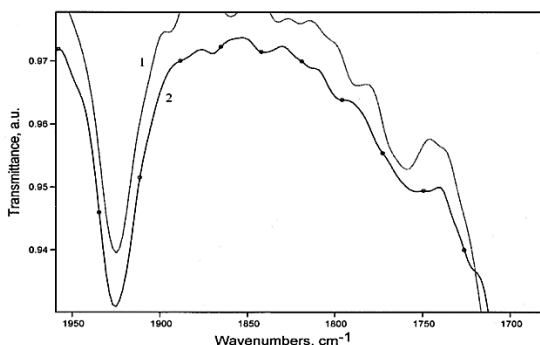


Рис. 5. Фрагменты МНПВО-спектров спирторастворимых продуктов деструкции маннозиламина, экстрагированных из: 1 – суспензии; 2 – KBr-матрицы

Fig. 5. ATR-spectra fragments of ethanol-soluble mannosylamine destruction products extracted from: 1 – suspension; 2 – KBr-matrix

Усиление обертонной интенсивности обусловлено дополнительным вкладом  $\text{-OH}\cdots\text{O}$ -поглощения дикарбонильных хромофоров меланоидиновых структур [17]. Нивелирование полосы  $1780\text{ см}^{-1}$  с симбатным усилением  $1750\text{ см}^{-1}$  связано, вероятно, с лабильностью лактонов в среде нуклеофильного растворителя, обеславливающей их рециклизацию в растворах [18].

Электронные спектры позволяют получить дополнительную информацию о природе хромофоров (рис. 6).

Характерный для меланоидинов максимум поглощения при  $260\text{ нм}$  [19] регистрируется для обеих систем; поглощение в данной области связано с наличием  $[\text{CH}(\text{OH})=\text{CH}-\text{C}=\text{O}]$ -хромофорных фрагментов [20]. Область непрерывного поглощения  $\lambda > 300\text{ нм}$ , включающая изгиб при  $400\text{ нм}$ , обу-

словлена образованием протяженных хромофоров. Последняя сильнее выражена для продуктов, экстрагированных из суспензии, что может быть связано с меньшей степенью протекания окислительных процессов, препятствующих образованию хромофоров [21].

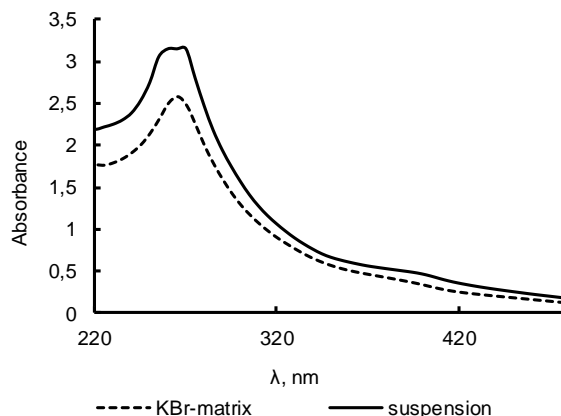
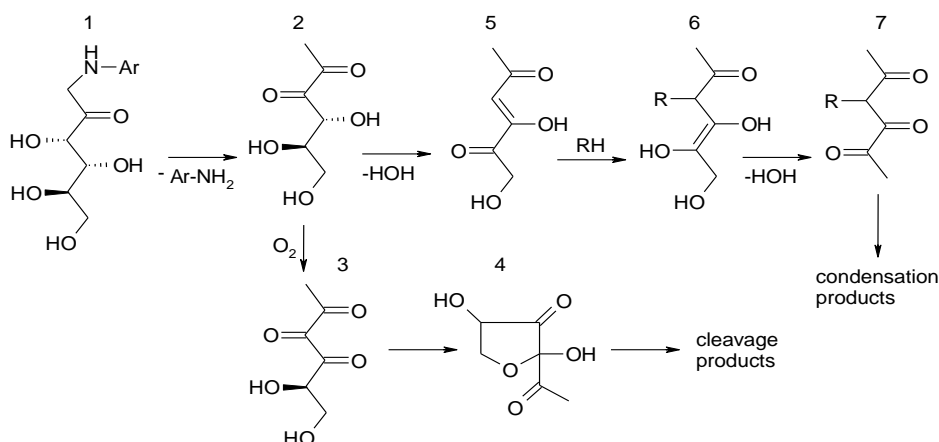


Рис. 6. Электронные спектры спирторастворимых фракций продуктов деструкции маннозиламина

Fig. 6. Electronic spectra of ethanol-soluble fractions of mannosylamine destruction products

Механизмы формирования описанных выше структур можно представить следующим образом. Достаточная основность амина позволяет маннозиламину претерпевать перегруппировку Амадори [22], продукт (1) которой распадается с образованием реакционноспособных интермедиатов: 1-дезоксоэнола (2) и 3-дезоксоэнола (8) [1]. Дальнейшие превращения более реакционноспособного 1-дезоксоэнола возможны по нескольким направлениям:

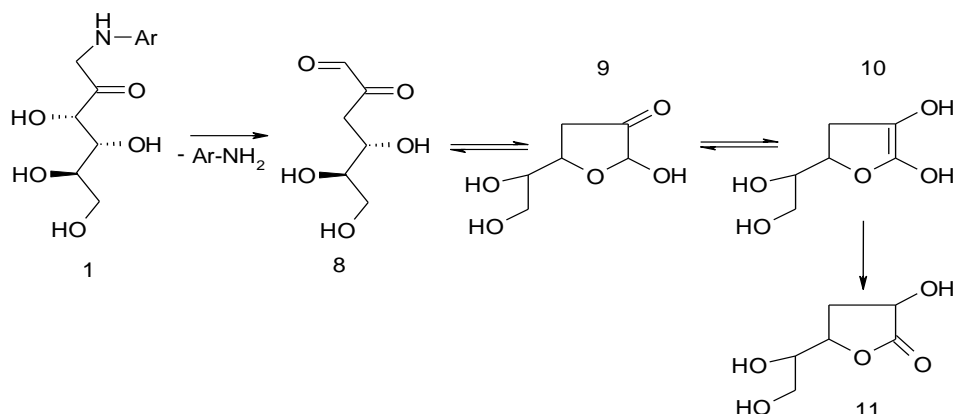


Окисление (2) кислородом воздуха (KBr-матрица) приводит к триоксoproизводному (3), продукт циклизации (4) которого [21] подвергается распаду с образованием низкомолекулярных продуктов [22, 23]. В системах с ограниченным

доступом кислорода (суспензия в вазелиновом масле) реализуются процессы дегидратации дезоксоэнола (2) с образованием редуктонов (5), способных помимо расщепления давать продукты конденсации (6), (7) [23]. 3-дезоксоэнолы (8)

менее активны в сравнении с (2), при этом также склонны как к процессам фрагментации [1], так и

к процессам циклизации, в том числе с образованием лактонов [22]:



Следует отметить, что процессы фрагментации существенно преобладают в растворах в условиях кислотного или основного катализа и несколько усиливаются при аэрации [1, 2, 22]. Данное заключение в целом согласуется с полученными нами результатами: дезоксозоны (1), (8) преимущественно подвергаются дегидратации и циклизации, а их продукты способны к дальнейшим превращениям с образованием окрашенных олиго- и полимеров [24]. При этом преобладают реакции перекрестной конденсации, препятствующие образованию гетероциклов (пирролов, фуранов), которое имеет место в условиях кислотно-катализируемого меланоидинообразования в растворах [3, 5].

Следует также отметить, что вазелиновое масло в суспензии маннозиламина практически не подвергается окислению (рис. 7).

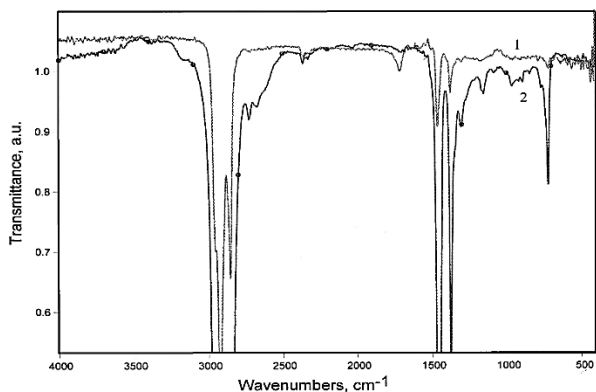


Рис. 7. ИК-Фурье спектры вазелинового масла после термостатирования (140 °С, 3 ч): 1 – исходное; 2 – отобранное из суспензии маннозиламина

Fig. 7. IR-Fourier transform spectra of vaseline oil after thermostating (140 °С, 3 h): 1 – initial; 2 – isolated from mannosylamine suspension

Полоса 1710 см<sup>-1</sup>, характеризующая продукты окисления масла [14] в спектре пробы, отобранной из суспензии маннозиламин, термостатированной в течение 3 ч, практически не регистрируется. Последнее обстоятельство предполагает перспективность синтезированного продукта в качестве антиокислительного агента для предотвращения окисления масел и полимеров.

## ВЫВОДЫ

Методами электронной и колебательной спектроскопии изучена термодеструкция продукта конденсации *D*-маннозы с *l*-аминоацетанилидом в системах без растворителя, в частности, вазелиновом масле и КВг-матрице. Показано, что механизмы термораспада в обеих системах однотипны, включают перегруппировку Амадори, элиминирование свободного амина и дальнейшую трансформацию дезоксозонов. Установлено также, что на фоне полисопряженных меланоидиновых структур происходит образование сложных эфиров и лактонов; последние достаточно лабильны и дециклизуются в растворах. В отличие от процессов в растворах образования азотсодержащих гетероциклов в процессе деструкции маннозиламина не наблюдается, на что указывает отсутствие характерных для меланоидиновых *N*-гетероциклов полос в ИК-Фурье спектрах вследствие преимущественного образования енонов и производных карбоновых кислот. Дополнительно следует отметить отсутствие существенных превращений агликона в принятых условиях эксперимента, что, вероятно, связано с более легкой термодеструкцией углеводных фрагментов. Полученные результаты могут быть полезны как при выборе условий получения продуктов реакции Майяра, так и при разработке методов синтеза антиокислительных агентов для защиты от окисления полимеров и масел.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Gobert J., Glomb M.A. Degradation of glucose: reinvestigation of reactive  $\alpha$ -dicarbonyl compounds // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2009. Vol. 57. Issue 18. P. 8591–8597. <https://doi.org/10.1021/jf9019085>
2. Wnorowski A., Yaylayan V. Influence of pyrolytic and aqueous-phase reactions on the mechanism of formation of Maillard products // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2000. Vol. 48. Issue 8. P. 3549–3554. <https://doi.org/10.1021/jf9913099>
3. Rubinsztain Y., Yariv S., Ioselis P., Aizenshtat Z., Ikan R. Characterization of melanoidins by IR spectroscopy – I. Galactose – glycine melanoidins // *Organic Geochemistry*. 1986. Vol. 9. Issue 3. P. 117–125. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(86\)90101-4](https://doi.org/10.1016/0146-6380(86)90101-4)
4. Черепанов И.С., Абдуллина Г.М. Изучение диализуемых меланоидиновых фракций водно-этанольных систем *D*-лактоза – ариламин // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2017. Т. 7. N 2. С. 181–184. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2017-7-2-181-184>
5. Черепанов И.С., Абдуллина Г.М., Корнев В.И. Взаимодействие *D*-лактозы с ароматическими аминами в водно-этанольной среде // *Бутовские сообщения*. 2016. Т. 46. N 4. С. 71–76.
6. Abraham J.P., Sajan D., Joe I.H., Jayakumar J.S. Molecular structure, spectroscopic studies and first-order molecular hyperpolarizabilities of *p*-amino acetanilide // *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2008. Vol. 71. Issue 2. P. 355–367. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2008.01.010>
7. Gatial A., Polovkova A., Breza M. Quantum-chemical study of N,N'-diphenyl-*p*-phenylenediamine (DPPD) dehydrogenation // *Acta Chimica Slovaca*. 2008. Vol. 1. Issue 1. P. 72–84.
8. Ahmad I., Ullah J., Ishaq M., Khan H., Gul K., Sibbiqui S., et al. Monitoring of oxidation behavior in mineral base oil additized with biomass derived antioxidant using FT-IR spectroscopy // *RSC Advances*. 2015. Vol. 5. P. 101089–101100. <https://doi.org/10.1039/C5RA17753G>
9. Черепанов И.С. Синтез и антиокислительная активность продуктов конденсации *D*-глюкозы с *l*-аминоацетанилидом // *Химия и технология органических веществ*. 2020. N 3 (15). С. 71–78.
10. Kulakov I.V. Synthesis of new N-aminoglycosides based on halo-substituted *p*-phenylenediamines and *p*-aminophenols // *Chemistry of Natural Compounds*. 2009. Vol. 45. Issue 4. P. 522–524. <https://doi.org/10.1007/s10600-009-9392-0>
11. Kublashvili R. N-glucosides of aminobenzoic acids and aminophenols // *Chemistry of Natural Compounds*. 2003. Vol. 39. Issue 6. P. 586–588.
12. Lewin M., Ziderman I., Weiss N., Basch A., Ettinger A. Chromogen formation during alkaline degradation of hydrocellulose and cellobiose // *Carbohydrate Research*. 1978. Vol. 62. P. 393–398.
13. Lievens C., Mourant D., He M., Gunawan R., Li X., Li C.-Z. An FT-IR spectroscopic study of carbonyl functionalities in bio-oil // *Fuel*. 2011. Vol. 90. Issue 11. P. 3417–3423. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.06.011>
14. Sokolov A.V., Alekseev E.E., Khizhnyak S.D., Galytsin V.P., Pakhomov P.M. Thermooxidative destruction of solvent during production high-strength fibers of ultrahigh-molecular polyethylene (UHMPE) by gel-formation method // *Fibre Chemistry*. 2018. Vol. 50. Issue 4. P. 270–273. <https://doi.org/10.1007/s10692-019-09974-7>
15. Haffenden L.J.W., Yaylayan V.A. Nonvolatile oxidation products of glucose in Maillard model systems: formation of saccharinic and aldonic acids and their corresponding lactones // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2008. Vol. 56. Issue 5. P. 1638–1643. <https://doi.org/10.1021/jf073290c>
16. Kavitha E., Sundaraganesan N., Sebastian S. Molecular structure, vibrational spectroscopic and HOMO, LUMO studies of 4-nitroaniline by density functional method // *Indian Journal of Pure & Applied Physics*. 2010. Vol. 48. P. 20–30.
17. Homma S., Terasawa N., Kubo T., Yoneyawa-Ishii N., Aida K., Fujimaki M. Changes in chemical properties of melanoidins by oxidation and reduction // *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry*. 1997. Vol. 61. Issue 3. P. 533–535. <https://doi.org/10.1271/bbb.61.533>
18. Wolf D., Hoffman C., Aldrich P., Skeggs H., Wright L., Folkers K. Determination of structure of  $\beta$ , $\delta$ -dihydroxy- $\beta$ -methylvaleric acid // *Nutrition Reviews*. 1986. Vol. 44. Issue 10. P. 337–339. <https://doi.org/10.1111/j.1753-4887.1986.tb07563.x>
19. Nonier M., Vivas N., Vivas de Gaulejas N., Mouche C., Rossy Huguet C., Daugey N. Purification and partial characterization of melanoidins fractions from toasted oak heartwood, comparison with melanoidins from roasted coffee // *Journal of Food Research*. 2018. Vol. 7. Issue 6. P. 37–57. <https://doi.org/10.5539/jfr.v7n6p37>
20. Lewin M. Oxidation and aging of cellulose // *Macromolecular Symposia*. 1997. Vol. 118. Issue 1. P. 715–724. <https://doi.org/10.1002/masy.19971180192>
21. Voigt M., Smuda M., Pfahler C., Glomb M.A. Oxygen-dependent fragmentation reactions during the degradation 1-deoxy-D-erythro-hexo-2,3-diulose // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2010. Vol. 58. Issue 9. P. 5685–5691. <https://doi.org/10.1021/jf100140h>
22. Beck J., Ledi F., Sengl M., Severin T. Formation of acids, lactones and esters through the Maillard reaction // *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung*. 1990. Vol. 190. Issue 3. P. 212–216. <https://doi.org/10.1007/BF01192968>
23. Moshin G., Schmitt F.-J., Kanzler C., Epping J.D., Flemig S., Hornemann A. Structural characterization of melanoidins formed from *D*-glucose and *L*-alanine at different temperatures applied FTIR, NMR, EPR and MALDI-ToF-MS // *Food Chemistry*. 2018. Vol. 245. P. 761–767. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.11.115>

## REFERENCES

1. Gobert J, Glomb MA. Degradation of glucose: reinvestigation of reactive  $\alpha$ -dicarbonyl compounds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2009; 57(18):8591–8597. <https://doi.org/10.1021/jf9019085>
2. Wnorowski A, Yaylayan V. Influence of pyrolytic and aqueous-phase reactions on the mechanism of formation of Maillard products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2000;48(8):3549–3554. <https://doi.org/10.1021/jf9913099>
3. Rubinsztain Y, Yariv S, Ioselis P, Aizenshtat Z, Ikan R. Characterization of melanoidins by IR spectroscopy – I. Galactose – glycine melanoidins. *Organic Geochemistry*. 1986;9(3):117–125. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(86\)90101-4](https://doi.org/10.1016/0146-6380(86)90101-4)
4. Cherepanov IS, Abdullina GM. Study of dialyzable melanoidin fractions in aqueous-ethanolic D-lactose – aryl amine systems. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2017;7(2):181–184. (In Russian) <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2017-7-2-181-184>
5. Cherepanov IS, Abdullina GM, Kornev VI. Interaction of D-lactose with aromatic amines in aqueous-ethanolic medium. *Butlerovskie soobshcheniya = Butlerov Communication*. 2016;46(4):71–76. (In Russian)
6. Abraham JP, Sajan D, Joe IH, Jayakumar JS. Molecular structure, spectroscopic studies and first-order molecular hyperpolarizabilities of *p*-aminoacetanilide. *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2008;71(2):355–367. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2008.01.010>
7. Gatial A, Polovkova A, Breza M. Quantum-chemical study of N,N'-diphenyl-*p*-phenylenediamine (DPPD) dehydrogenation. *Acta Chimica Slovaca*. 2008;1(1):72–84.
8. Ahmad I, Ullah J, Ishaq M, Khan H, Gul K, Sibbiqui S, et al. Monitoring of oxidation behavior in mineral base oil additized with biomass derived antioxidant using FT-IR spectroscopy. *RSC Advances*. 2015;5:101089–101100. <https://doi.org/10.1039/C5RA17753G>
9. Cherepanov IS. Synthesis and antioxidative activity of D-glucose – *p*-aminoacetanilide condensation product. *Khimiya i tekhnologiya organicheskikh vestchestv = Chemistry and Technology of Organic Substances*. 2020;3:71–78 (In Russian)
10. Kulakov IV. Synthesis of new N-aminoglycosides based on halo-substituted *p*-phenylenediamines and *p*-aminophenols. *Chemistry of Natural Compounds*. 2009;45(4):522–524. <https://doi.org/10.1007/s10600-009-9392-0>
11. Kublashvili R. N-glucosides of aminobenzoic acids and aminophenols. *Chemistry of Natural Compounds*. 2003;39(6):586–588.
12. Lewin M, Ziderman I, Weiss N, Basch A, Ettinger A. Chromogen formation during alkaline degradation of hydrocellulose and cellobiose. *Carbohydrate Research*. 1978;62:393–398.
13. Lievens C, Mourant D, He M, Gunawan R, Li X, Li C-Z. An FT-IR spectroscopic study of carbonyl functionalities in bio-oil. *Fuel*. 2011;90(11):3417–3423. <https://doi.org/10.1016/J.fuel.2011.06.011>
14. Sokolov AV, Alekseev EE, Khizhnyak SD, Galitsin VP, Pakhomov PM. Thermooxidative destruction of solvent during production high-strength fibers of ultrahigh-molecular polyethylene (UHMPE) by gel-formation method. *Fibre Chemistry*. 2018;50(4):270–273. <https://doi.org/10.1007/s10692-019-09974-7>
15. Haffenden LJW, Yaylayan VA. Nonvolatile oxidation products of glucose in Maillard model systems: formation of saccharinic and aldonic acids and their corresponding lactones. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2008;56(5):1638–1643. <https://doi.org/10.1021/jf073290c>
16. Kavitha E, Sundaraganesan N, Sebastian S. Molecular structure, vibrational spectroscopic and HOMO, LUMO studies of 4-nitroaniline by density functional method. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*. 2010;48:20–30.
17. Homma S, Terasawa N, Kubo T, Yoneyawashii N, Aida K, Fujimaki M. Changes in chemical properties of melanoidins by oxidation and reduction. *Bio-science, Biotechnology and Biochemistry*. 1997;61(3):533–535. <https://doi.org/10.1271/bbb.61.533>
18. Wolf D, Hoffman C, Aldrich P, Skeggs H, Wright L, Folkers K. Determination of structure of  $\beta$ , $\delta$ -dihydroxy- $\beta$ -methylvaleric acid. *Nutrition Reviews*. 1986;44(10):337–339. <https://doi.org/10.1111/j.1753-4887.1986.tb07563.x>
19. Nonier M, Vivas N, Vivas de Gaulejas N, Mouche C, Rossy Huguet C, Daugey N. Purification and partial characterization of melanoidins fractions from toasted oak heartwood, comparison with melanoidins from roasted coffee. *Journal of Food Research*. 2018;7(6):37–57. <https://doi.org/10.5539/jfr.v7n6p37>
20. Lewin M. Oxidation and aging of cellulose. *Macromolecular Symposia*. 1997;118(1):715–724. <https://doi.org/10.1002/masy.19971180192>
21. Voigt M, Smuda M, Pfahler C, Glomb MA. Oxygen-dependent fragmentation reactions during the degradation 1-deoxy-D-erythro-hexo-2,3-diulose. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2010;58(9):5685–5691. <https://doi.org/10.1021/jf100140h>
22. Beck J, Ledi F, Sengl M, Severin T. Formation of acids, lactones and esters through the Maillard reaction. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung = Journal of Food Study and Research*. 1990;190(3):212–216. <https://doi.org/10.1007/BF01192968>
23. Moshin G, Schmitt F-J, Kanzler C, Epping JD, Flemig S, Hornemann A. Structural characterization of melanoidins formed from D-glucose and L-alanine at different temperatures applied FTIR, NMR, EPR and MALDI-ToF-MS. *Food Chemistry*. 2018;245:761–767. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.11.115>



**СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ**

**Черепанов Игорь Сергеевич,**  
к.х.н., доцент,  
Удмуртский государственный университет,  
426034, г. Ижевск, ул. Университетская, 1,  
Российская Федерация,  
✉ e-mail: cherchem@mail.ru

***Заявленный вклад автора***

Черепанов И.С. выполнил экспериментальную работу, обобщил полученные результаты и написал рукопись. Автор имеет на статью исключительные авторские права и несет ответственность за плагиат.

***Конфликт интересов***

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

*Автор прочел и одобрил окончательный вариант рукописи.*

*Статья поступила в редакцию 28.10.2020; одобрена после рецензирования 23.11.2020; принята к публикации 30.11.2020.*

**INFORMATION ABOUT THE AUTHOR**

**Igor S. Cherepanov,**  
Cand. Sci. (Chemistry), Associate Professor,  
Udmurt State University,  
1, Universitetskaya St., Izhevsk, 426034,  
Russian Federation,  
✉ e-mail: cherchem@mail.ru

***Contribution of the author's***

Igor S. Cherepanov carried out the experimental work, analyzed the experimental results and prepared the text of the manuscript. Author has exclusive author's right and bear responsibility for plagiarism.

***Conflict interests***

The author declares no conflict of interests regarding the publication of this article.

*The final manuscript has been read and approved by the author.*

*The article was submitted 28.10.2020; approved after reviewing 23.11.2020; accepted for publication 30.11.2020.*