

СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОДУКТОВ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ УГЛЕВОДНЫХ СИСТЕМ И ИХ ВЗАИМОСВЯЗЬ С БИОАКТИВНОСТЬЮ

И.С. Черепанов, кандидат химических наук, доцент

Удмуртский государственный университет

E-mail: cherchem@mail.ru

Ключевые слова: D-мальтоза, карбонильные соединения, гетероциклы, ИК Фурье-спектроскопия, карамелизация, масс-спектрометрия, структура, анализ.

Реферат. Реакции деструкции и распада углеводов, наблюдающиеся в пищевых технологиях при высокотемпературной обработке сырья, приводят к продуктам, способным проявлять биологическую активность различного характера. Последнее зависит от функционально-группового состава продуктов термической деструкции, что предполагает актуальность изучения закономерностей формирования их структуры в различных режимах процессов обработки углеводов. В настоящей работе представлены результаты исследований по изучению образования продуктов термодеструкции D-мальтозы и полуколичественной оценке содержания структурных элементов, влияющих на проявление биоактивности. Методами ИК Фурье-спектроскопии и пиролитической масс-спектрометрии показано, что в процессах щелочного распада и сухой карамелизации исходного углевода формируются окрашенные структуры, содержащие предельные и непредельные алифатические фрагменты, конденсированные с гетероциклами различной степени замещенности. Установлено также, что сухая термодеструкция, требующая жесткого температурного режима, приводит к более глубоким структурным изменениям в процессе воздействия в сравнении с реакциями карамелизации в растворах. В рамках двухпараметрической модели показана возможность количественной оценки структурных составляющих продуктов деструкции мальтозы в различных условиях, показано преобладание непредельной и гетероциклической составляющей структуры продуктов сухой термодеструкции исходного углевода. Результаты исследований имеют практическое значение при исследовании структуры и прогнозировании свойств и характера биоактивности продуктов переработки углеводного сырья в пищевой промышленности.

Реакции деструкции и распада углеводов имеют важное практическое значение не только в пищевых технологиях при высокотемпературной обработке сырья [1], но и являются в настоящее время эффективной синтетической платформой получения различных низкомолекулярных веществ [2] и полимерных продуктов целевого назначения [3]. Другой востребованной областью применения химически и термически трансформированных углеводов является получение экологически чистых и дешевых природных красителей, поскольку продукты хемо- и термодеструкции сахаров интенсивно окрашены и обладают хорошей адгезией ко многим волокнистым материалам [3]. При этом продукты термодеструкции могут оказывать физиологическое действие различного характера [4]. Непредельная составляющая структуры обуславливает антиокислительную активность и склонность к старению, фурановые циклы при энзиматическом окислении

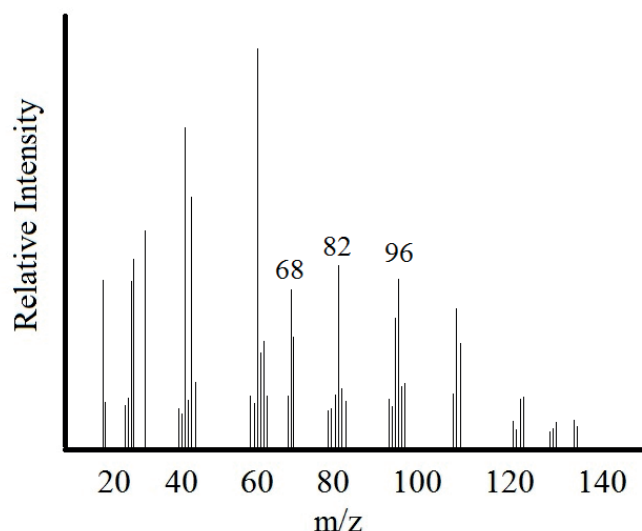


Рис. 1. PY-MS-спектр конденсированной фазы продуктов щелочного распада мальтозы

в организмах образуют активные метаболиты, способные алкилировать белки и нуклеиновые кислоты, проявляя токсическое действие [5]. Перечисленные свойства, очевидно, зависят от функционально-группового состава продуктов термической деструкции, что предполагает актуальность изучения закономерностей формирования структуры продуктов в различных режимах процессов обработки углеводов.

Изучение строения продуктов трансформации углеводов представляет собой нетривиальную задачу, поскольку распад и последующие процессы усложнения структуры протекают по нескольким параллельным направлениям и могут варьироваться в зависимости от условий

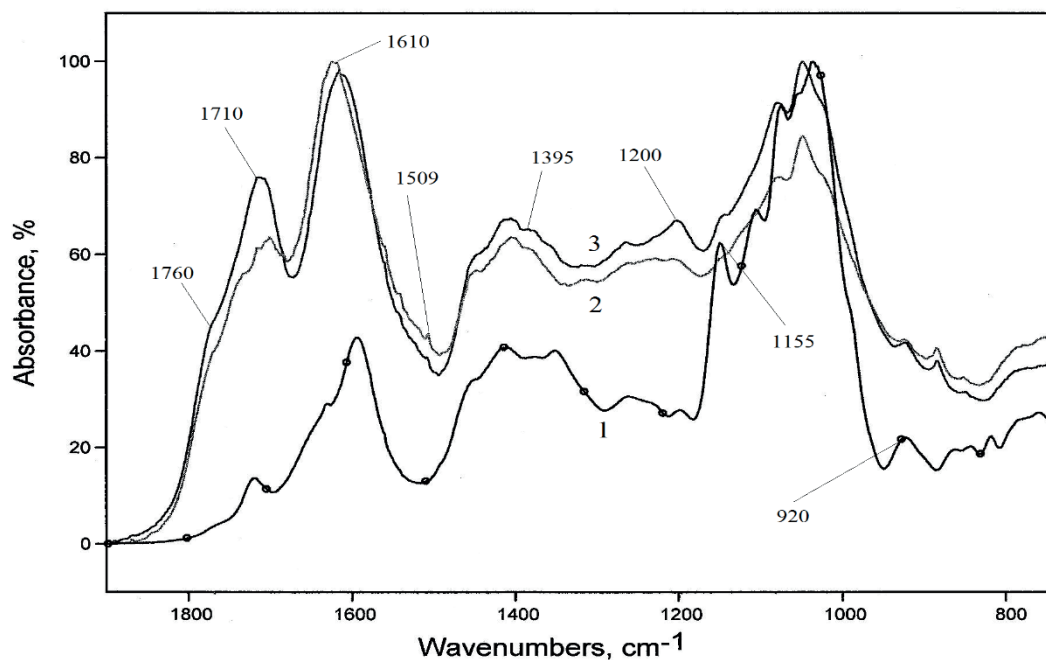


Рис. 2. Фрагменты ИК Фурье-спектров конденсированных продуктов термодеструкции мальтозы (KBr, 1 : 200):
1 – щелочной распад; 2 – сухая термодеструкция продуктов щелочного распада;
3 – сухая термодеструкция исходного углевода

[1–3]. Традиционно интерес исследователей направлен на идентификацию и изучение широкого спектра низкомолекулярных продуктов карамелизации (caramel aroma) методами хромато-масс-спектрометрии и ЯМР [2, 6], тогда как конденсированные продукты распада углеводов (caramel color) в различных условиях изучены в меньшей степени [3, 7, 8]. При этом анализ литературных данных показывает, что объектами исследований чаще всего являются только наиболее распространенные углеводы, такие как глюкоза [2], лактоза [1] и сахароза [3], в то время как структурные отличия разных сахаров обуславливают разницу в химическом поведении [9]. Одним из важнейших, но малоизученных углеводов является D-мальтоза, имеющая высокую энергетическую ценность, применяющаяся в качестве компонентов детского и спортивного питания, низкоаллергенного заменителя сахарозы. Ранее нами были изучены начальные стадии формирования структуры продуктов щелочной карамелизации D-мальтозы [7], в связи с чем целью настоящей работы являлось:

– изучение образования и природы продуктов карамелизации мальтозы в жестких условиях сухой термодеструкции, моделирующей высокотемпературную технологическую обработку пищевых продуктов и растительного сырья;

– установление для выделенных карамельных составов полуколичественных корреляций «структура – токсичность» на основе анализа ИК Фурье-спектров.

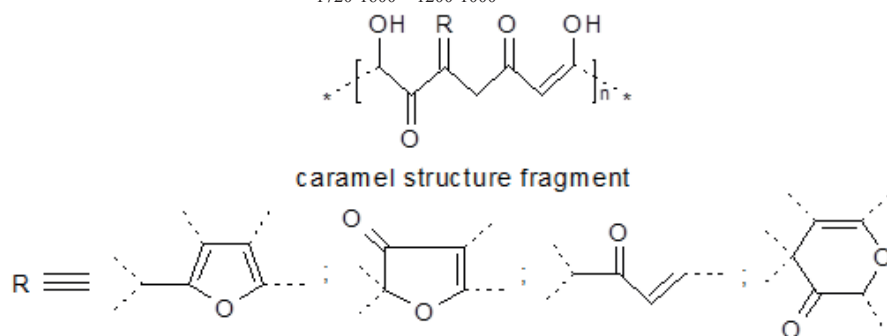
Конденсированные продукты щелочной деструкции были получены термостатированием (85 ± 2 °C) водно-этанольных (60 % EtOH, Merck) растворов D-мальтозы (Sigma-Aldrich, 0,002 моль в 20 мл растворителя) в присутствии $3 \cdot 10^{-4}$ моль щелочи. В процессе синтеза снимали электронные спектры (спектрофотометр СФ-2000) разбавленных проб для контроля за ходом реакции. Через 1,5 ч термостатирования растворитель удаляли на роторном испарителе, твердую фазу высушивали, дважды промывали эфиром и подвергали сухой термодеструкции (150 °C) в течение 1 ч при атмосферном давлении. В аналогичных условиях проводилась сухая карамелизация исходного углевода. Колебательные спектры всех твердых продуктов снимали на ИК Фурье-спектрометре ФСМ-2201 в таблетках бромида калия (1 : 200) в интервале волновых чисел $4000\text{--}400$ см^{-1} со спектральным разрешением 4 см^{-1} при 40 сканах и обрабатывали в программе FSPEC. Интенсивность полос поглощения определяли по методу базовой линии. Кратность измерений составляла не менее трех экспериментов. Масс-спектрометрические измерения проводили на масс-спектрометре Varian MAT 311A с пиролизической ячейкой (250 °C).

Ранее было показано [7], что структурные фрагменты структуры конденсированных продуктов в мягких условиях щелочного распада в этанольной среде представляют собой сочетание нетрансформированных пиранозных циклов и функционализированных хромофорных фрагментов ($\lambda_{\text{max}} = 280, 320, 410$ нм).

Масс-спектр (PY-MS, 250 °C) конденсированной фазы, полученной в результате щелочного распада мальтозы в водно-этанольном растворе, представлен на рис. 1.

Основные сигналы в масс-спектре характеризуют низкомолекулярные продукты термораспада, в частности пики $m/z = 68, 82, 96$ характеризуют фурановые соединения [6], пикам с меньшими m/z отвечают C_1, C_2 низкомолекулярные летучие продукты.

В целом основные сигналы аналогичны таковым для масс-спектров продуктов термодеструкции дисахаридов, подтверждающих образование гетероциклических производных в процессах «сухой» карамелизации [1, 6]. С целью детализации закономерностей процессов формирования структуры на основании данных колебательной спектроскопии было проанализировано строение полученных в различных условиях продуктов термораспада. Анализ профилей ИК Фурье-спектров продуктов щелочного распада (рис. 2, спектр 1) показывает наличие существенной составляющей нетрансформированного углевода, о чем свидетельствуют полосы $1360, 1270$ ($\delta_{\text{CCH}}, \delta_{\text{OCH}}$), 1155 (гликозидные связи), 1100 ($\nu_{\text{C-O}}$ вторичных С-ОН) и $900\text{--}940$ см^{-1} (пиранозные кольца) [2, 3, 7]. Об этом же говорит низкое отношение интегральных интенсивностей полос поглощения $I_{1720\text{--}1600} / I_{1200\text{--}1000}$.



Несколько иная картина наблюдается при анализе спектров продуктов сухой термодеструкции (см. рис. 2, спектры 2, 3). Существенно возрастает интенсивность карбонильной полосы $1700\text{--}1770$ см^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$), при этом снижается интенсивность полос $1155, 1100$ и 920 см^{-1} , что свидетельствует о расщеплении гликозидных связей и дальнейшей трансформации пиранозных фрагментов. Комбинация полос в интервале $1600\text{--}1610$ и 1710 см^{-1} относится к колебаниям фрагментов, сопряженных с фурановыми циклами С=C-CO-C=C-систем [10]. Кроме того, по-

является плечо при 1760 см^{-1} , что может отвечать образованию сложноэфирных групп, полосы 1395 и 1200 см^{-1} отвечают валентным колебаниям С-О-С и С-О+С-С фрагментов фурановых эфиров [2, 3].

$$A\text{-factor} = \frac{I_{2920} + I_{2855}}{I_{2920} + I_{2855} + I_{1610}} \quad (1)$$

$$C\text{-factor} = \frac{I_{1710}}{I_{1710} + I_{1610}} \quad (2)$$

Усиление полос в области 1430 см^{-1} ($\delta_{\text{C-H}}$) указывает на наличие соседних с метиленовыми группами кратных связей [11]. Слабая полоса при 1509 см^{-1} относится к валентным колебаниям С=С-связей α -замещенного фуранового кольца [2, 3, 12] и более четко выражена в спектре продуктов сухой термодеструкции продуктов щелочного распада. Кроме того, для этой же системы отмечается наличие полос при 1700 см^{-1} (оксогруппа в β -положении гетероцикла [13]), а также в области $1710\text{--}1740\text{ см}^{-1}$, относимых, вероятно, к колебаниям С=О оксопроизводных пиранов [14, 15], образование которых происходит из пиранозных циклов как результат некаталитических процессов [6]. Низкая интенсивность полос 885 см^{-1} ($\delta_{\text{C-H}\alpha}$) указывает на

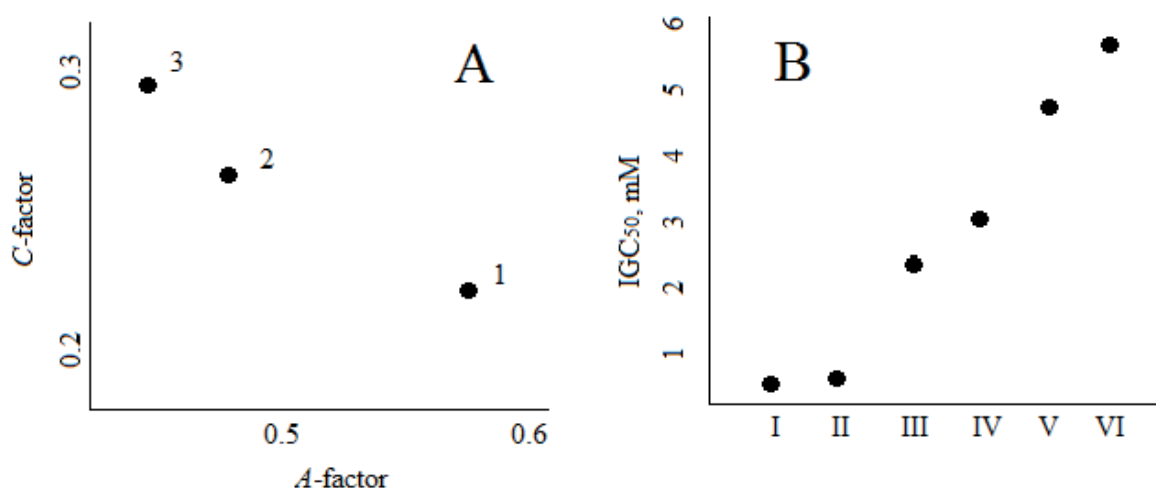


Рис. 3. Количественная оценка структурных параметров продуктов термодеструкции углеводных систем: 1 – щелочной распад; 2 – сухая термодеструкция продуктов щелочного распада; 3 – сухая термодеструкция исходного углевода (А).

Корреляция «структура – токсичность α , β -непредельных карбонильных соединений» [20]: I – $\text{O}=\text{CC}=\text{CCCCC}$; II – $\text{CC}(=\text{O})\text{C}=\text{CCCC}$; III – $\text{CCC}(=\text{O})\text{CC}=\text{CCC}$; IV – $\text{C}=\text{CC}(=\text{O})\text{OCCCC}$; V – $\text{CC}(=\text{O})\text{C}=\text{CCC}$; VI – $\text{CCOC}(=\text{O})\text{C}=\text{CC}$ (В)

α , α' -замещение фуранового цикла [13, 16], при этом усиление поглощения при $790\text{--}800\text{ см}^{-1}$ свидетельствует об увеличении замещения фуранового кольца [12, 17], наиболее четко проявляющемся в спектре 2.

Таким образом, сухая термодеструкция, требующая жесткого температурного режима, приводит к более глубоким структурным изменениям в процессе воздействия. Близость профилей полос спектров продуктов термодеструкции исходного и карамелизованного углеводов (см. рис. 2, спектры 2, 3) свидетельствует о схожести механизмов превращения углевода в «сухих» условиях и в растворе, при этом соотношения структурных элементов, вероятно, остаются различными [8]. Проведенный анализ данных показывает, что конденсированные продукты карамелизации углеводов вряд ли представляют собой регулярные структуры, как на это указывается L. Kroh [8], более вероятно их строение в виде конденсированной системы гетероциклических колец различной степени замещенности.

На основании представленного выше анализа данных колебательной спектроскопии можно предположить следующую схему протекания целевых процессов. Сухая термодеструкция

дисахаридов начинается, как известно, с расщепления гликозидной связи [8], которое в молекуле мальтозы в условиях термодеструкции протекает легче, чем у многих других ди- и олигосахаридов [9] с внутримолекулярной активацией [18].

Образующиеся на начальных этапах глюкоза и ангидроглюкоза претерпевают дальнейшие превращения, протекающие по различным направлениям (изомеризация, дегидратация, распад), при этом 1,6-ангидроглюкоза, по данным L. Kroh [8], дает в основном низкомолекулярные летучие производные фурана, в частности фурфурол, а также 5-гидроксиметилфурфурол, фуриловый спирт и другие α и α' -замещенные фураны (ди-, трифурилметаны) [10, 16]. Реакции по β -положениям кольца протекают как окислительная конденсация, сопровождающаяся образованием простых эфиров [11]. Процессы могут протекать с участием СН-групп β -дикарбонильных производных, образующихся на стадиях щелочного распада. Последнее, вероятно, обуславливает более интенсивное и полное протекание указанных процессов в условиях сухой термодеструкции продуктов щелочного распада мальтозы.

Ключевыми интермедиатами дегидратации глюкозы являются α -дикарбонильные производные (α -диулозы) – продукты деградации углеводных циклов [6], внутримолекулярная циклизация которых приводит к прекурсорам β -пирановых и α , α' , β -замещенных фурановых структур (фуранонов) [15], способных к дальнейшей внутри- и межмолекулярной дегидратации и конденсации с образованием высокомолекулярных продуктов. В общем виде структурные фрагменты образующихся карамелей можно представить следующим образом:

Таким образом, нерегулярная структура конденсированных продуктов термодеструкции включает различные фрагменты, идентификация которых возможна на основании анализа колебательных спектров. Кроме того, в последние годы развиваются хемометрические подходы, основанные на оценке структурно-группового состава гетерофункциональных продуктов по данным ИК Фурье-спектроскопии [17].

Ранее была показана возможность оценки структурных показателей карамелей в рамках двухпараметрической А-С-модели [19], значение параметров предлагается оценивать исходя из интенсивностей (I_v) соответствующих спектральных полос поглощения:

А-фактор характеризует алифатическую структурную составляющую ($2920; 2855 \text{ см}^{-1} - \nu_{\text{C-H}}$), С-фактор – непредельную функциональную часть структуры карамелей. На основании полученных результатов построена зависимость (рис. 3, А), позволяющая наглядно сопоставить структурные особенности полученных продуктов.

Анализ данных рис. 3, А показывает преобладание ненасыщенных функционализированных фрагментов в структуре продуктов сухой термодеструкции мальтозы, что, вероятно, связано с меньшим количеством путей реакций в сравнении с деструкцией продуктов щелочного распада.

Сопоставляя полученные результаты с данными T. Schultz, J. Yarbrough, полученными ими при оценке токсичности α , β -непредельных карбонильных соединений, можно прийти к выводу о взаимосвязи характера структурных элементов продуктов термодеструкции с их биоактивностью (см. рис. 3, В). Как следует из сопоставления данных, показатель токсичности IGC_{50} (концентрация 50 %-го ингибирования роста тест-бактерий, мМ) модельных структур в реакции с SH-группами белков возрастает с увеличением непредельной функционализации и снижением предельной алифатической составляющей структуры. Слаботрансформированные продукты щелочного распада (см. рис. 3, А, точка 1) структурно соответствуют малотоксичным предельно-алифатическим структурам (см. рис. 3, В, точки I и II), тогда как продукты жесткой термодеструкции мальтозы (см. рис. 3, А, точка 3) функционально аналогичны более токсичным глубокотрансформированным непредельным оксопроизводным (см. рис. 3, В, точки V и VI). Подобный подход особенно перспективен для оценки структурных параметров продуктов трансформации углеводов, являющихся нелетучими высокомолекулярными веще-

ствами, при этом их гетерофункциональность предполагает возможность построения более тонких корреляций на основании анализа соотношения интенсивностей выбранных полос поглощения в ИК-спектрах.

Таким образом, по результатам исследования можно сделать следующие выводы.

1. Методами ИК Фурье-спектроскопии и масс-спектрометрии показано, что в процессах щелочного распада и сухой карамелизации D-мальтозы формируются окрашенные структуры, содержащие предельные и непредельные алифатические фрагменты, конденсированные с гетероциклами различной степени замещенности.

2. Установлено, что сухая термодеструкция, требующая жесткого температурного режима, приводит к более глубоким структурным изменениям в процессе воздействия в сравнении с реакциями карамелизации в растворах. Показано преобладание непредельной и гетероциклической составляющей структуры продуктов сухой термодеструкции исходного углевода.

3. В рамках двухпараметрической модели показана возможность полуколичественной оценки структурных составляющих продуктов деструкции мальтозы в различных условиях: слаботрансформированные продукты щелочного распада структурно соответствуют малотоксичным предельно-алифатическим структурам, тогда как продукты жесткой термодеструкции мальтозы функционально аналогичны более токсичным глубокотрансформированным непредельным оксипроизводным.

4. Результаты исследований имеют практическое значение при исследовании структуры и прогнозировании свойств и характера биоактивности продуктов переработки углеводного сырья в пищевой промышленности.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Urashima T., Suyama K, Adachi S.* The formation of 1,6-anhydro-3,4-O-[5-(hydroxymethyl)-2-furfurylidene]- β -D-galactopyranose from lactose during pyrolysis // *Carbohydr. Res.* – 1985. – Vol. 135. – P. 324–329.

2. *Structural characterization and pyrolysis behavior of humin by-products from acid-catalyzed conversion of C6 and C5 carbohydrates / S. Wang, H. Lin, Y. Zhao [et al.]* // *J. Anal. Appl. Pyrol.* – 2016. – Vol. 118. – P. 259–266. – DOI: 10.1016/j.jaap.2016.02.009.

3. *Zhao Z., Miao Y., Yang Z.* Effect of sulfuric acid on the curing behavior and bonding performance of tannin-sucrose adhesive // *Polymers.* – 2018. – Vol. 10. – P. 651. – DOI: 10.3390/polym10060651.

4. *Perez Locas C., Yaylayan V.* Origin and mechanistic pathways of formation of parent furan – a food toxicant // *J. Agric. Food Chem.* – 2004. – Vol. 52. – P. 6830–6836.

5. *Peterson L.* Reactive metabolites in the biotransformation of molecules containing furan rings // *Chem. Res. Toxicol.* – 2013. – Vol. 26. – P. 5–26. – DOI: 10.1021/tx3003824.

6. *Van der Kaaden A., Boon J., Haverkamp J.* The analytical pyrolysis of carbohydrates. 2. Differentiation of homopolyhexoses according to their linkage type, by pyrolysis-mass spectrometry and pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry // *Biomed. Mass Spectrom.* – 1984. – Vol. 11. – P. 486–492.

7. *Черепанов И.С.* К вопросу о структуре продуктов карамелизации D-мальтозы в водно-этанольных средах // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Пищевые и биотехнологии.* – 2018. – № 2. – С. 14–19.

8. *Kroh L.* Caramelisation in food and beverages // *Food Chem.* – 1994. – Vol. 51. – P. 373-379. – DOI: 10.1016/0308-8146(94)90188-0.

9. *Biomass pyrolysis kinetics: a review of molecular-scale modeling contribution / J. Murillo, J. Biernacki, S. Northrup [et al.]* // *Braz. J. Chem. Eng.* – 2018. – Vol. 34. – P. 1–18. – DOI: 10.1590/0104-6632.20170341s20160086.

10. Patil S., Heltzel J., Lund C. Comparison of structural features of humins formed catalytically from glucose, fructose and 5-hydroxymethylfurfuraldehyde // *Energy Fuels*. – 2012. – Vol. 26. – P. 5281–5293. – DOI: 10.1021/ef3007454.
11. Shindo A., Izumino K. Structural variations during pyrolysis of furfuryl alcohol and furfuryl-furfuryl alcohol resins // *Carbon*. – 1994. – Vol. 32. – P. 1233–1243.
12. Edvards E., Oishi S., Botelho E. Analysis of chemical polymerization between functionalized MWCNT and poly (furfuryl alcohol) composite // *Polimeros*. – 2018. – Vol. 28. – P. 15–22. – DOI: 10.1590/0104-1428.07016.
13. Alakhras F., Holze R. In situ UV-vis- and FTIR-spectroscopy of electrochemically synthesized furan-thiophene copolymers // *Synth. Met.* – 2007. – Vol. 157. – P. 109–119.
14. *Spectroscopic* characterization of α - and γ -pyrones and their substituted 4-hydroxy and 4-methoxy derivatives: an integrated infrared, photophysical and theoretical study / J. Seikas de Melo, G. Quenteiro, J. Pina [et al.] // *J. Mol. Struct.* – 2001. – Vol. 565–566. – P. 59–67.
15. Ledl F., Hiebl J., Severin T. Bulding farbiger β -pyranone aus pentoses und hexoses // *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* – 1983. – Vol. 177. – P. 353–355.
16. *Curing* mechanism of furan resin modified with different agents and their thermal strength / H. Renhe, G. Hongmei, T. Yaoji [et al.] // *Research & Development*. – 2011.- Vol. 8. – P. 162–165.
17. *Formation*, molecular structure, and morphology of humins in biomass conversion: influence of feedstock and processing conditions / I. van Zandvoort, Y. Wang, C. Rasrendra [et al.] // *ChemSusChem*. – 2013. – Vol. 6. – P. 1745–1758. – DOI: 10.1002/cssc.201300332.
18. *Activation* of cellulose via cooperative hydroxyl-catalyzed transglycosilation of glycosidic bonds / V. Maliekkal, S. Maduskar, D. Saxon [et al.] // *ACS Catal.* – 2019. – Vol. 9. – P. 1943–1955. – DOI: 10.1021/acscatal.8b04289.
19. Черепанов И.С., Красноперова О.С. О возможности количественной оценки структуры продуктов карамелизации сахаров методом ИК Фурье- спектроскопии // *Технология и товароведение инновационных пищевых продуктов*. – 2019. – № 3. – С. 3–8.
20. Schultz T., Yarbrough J. Trends in structure-toxicity relationship for carbonyl-containing α , β -unsaturated compounds // *SAR QSAR Environ. Res.* – 2004. – Vol. 15. – P. 139–146.

REFERENCES

1. Urashima T., Suyama K., Adachi S. The formation of 1,6-anhydro-3,4-O-[5-(hydroxymethyl)-2-furfurylidene]- β -D-galactopyranose from lactose during pyrolysis, *Carbohydr. Res*, 1985, vol. 135, pp. 324–329.
2. Wang S., Lin H., Zhao Y., Zhang J.-F. Structural characterization and pyrolysis behavior of humin by-products from acid-catalyzed conversion of C6 and C5 carbohydrates, *J. Anal. Appl. Pyrol*, 2016, vol. 118, pp. 259–266, DOI: 10.1016/j.jaap.2016.02.009.
3. Zhao Z., Miao Y., Yang Z. Effect of sulfuric acid on the curing behavior and bonding performance of tannin-sucrose adhesive, *Polymers*, 2018, vol. 10, pp. 651, DOI: 10.3390/polym10060651.
4. Perez Locas C., Yaylayan V. Origin and mechanistic pathways of formation of parent furan – a food toxicant, *J. Agric. Food Chem*, 2004, vol. 52, pp. 6830–6836.
5. Peterson L. Reactive metabolites in the biotransformation of molecules containing furan rings, *Chem. Res. Toxicol*, 2013, vol. 26, pp. 5–26, DOI: 10.1021/tx3003824.
6. Van der Kaaden A., Boon J., Haverkamp J. The analytical pyrolysis of carbohydrates. 2. Differentiation of homopolyhexoses according to their linkage type, by pyrolysis-mass spectrometry and pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry, *Biomed. Mass Spectrom*, 1984, vol. 11, pp.486–492.

7. Cherepanov I.S. *Vestnik Yujno-Ural'skogo gosudarstvennogo universiteta*, 2018, No. 2, pp. 14–19. (In Russ.)
8. Kroh L. Caramelisation in food and beverages, *Food Chem*, 1994, vol. 51, pp. 373–379, DOI: 10.1016/0308-8146(94)90188-0.
9. Murillo J., Biernacki J., Northrup S., Mohammad A. Biomass pyrolysis kinetics: a review of molecular-scale modeling contribution, *Braz. J. Chem. Eng*, 2018, vol. 34, pp. 1–18, DOI: 10.1590/0104-6632.20170341s20160086.
10. Patil S., Heltzel J., Lund C. Comparison of structural features of humins formed catalytically from glucose, fructose and 5-hydroxymethylfurfuraldehyde, *Energy Fuels*, 2012, vol. 26, pp. 5281–5293, DOI: 10.1021/ef3007454.
11. Shindo A., Izumino K. Structural variations during pyrolysis of furfuryl alcohol and furfuryl-furfuryl alcohol resins, *Carbon*, 1994, vol. 32, pp. 1233–1243.
12. Edvards E., Oishi S., Botelho E. Analysis of chemical polymerization between functionalized MWCNT and poly (furfuryl alcohol) composite, *Polimeros*, 2018, vol. 28, pp. 15–22, DOI: 10.1590/0104-1428.07016.
13. Alakhras F., Holze R. In situ UV-vis- and FTIR-spectroscopy of electrochemically synthesized furan-thiophene copolymers, *Synth. Met*, 2007, vol. 157, pp. 109–119.
14. Seixas J. de Pina, Melo J., Quinteiro G., Breda J., Fausto S. Spectroscopic characterization of α - and γ -pyrones and their substituted 4-hydroxy and 4-methoxy derivatives: an integrated infrared, photophysical and theoretical study, *J. Mol. Struct*, 2001, vol. 565-566, pp. 59–67.
15. Ledl F., Hiebl J., Severin T. Bulding farbiger β -pyranone aus pentoses und hexoses, *Z. Lebensm. Unters. Forsch*, 1983, vol. 177, pp. 353–355.
16. Renhe H., Hongmei G., Yaoji T., Qingyun L. Curing mechanism of furan resin modified with different agents and their thermal strength, *Research & Development*, 2011, vol. 8, pp. 162–165.
17. Zandvoort I., Wang Y., Rasrendra C., Ernst R.H. van Eck, Pieter C.A. Bruijninx, Heeres H.J., Weckhuysen Bert M. Formation, molecular structure, and morphology of humins in biomass conversion: influence of feedstock and processing conditions, *ChemSusChem*, 2011, vol. 6, pp. 1745–1758, DOI: 10.1002/cssc.201300332.
18. Maliekkal V., Maduskar S., Saxon D., Nasiri M., Reineke T.M., Neurock M., Dauenhauer P. Activation of cellulose via cooperative hydroxyl-catalyzed transglycosilation of glycosidic bonds, *ACS Catal*, 2019, vol. 9, pp. 1943–1955, DOI: 10.1021/acscatal.8b04289.
19. Cherepanov I.S., Krasnoperova O.S. *Tekhnologiya I tovarovedeniye innvaatsionnykh pitschevykh produktov*, 2019, No. 3, pp. 3–8. (In Russ.)
20. Schultz T., Yarbrough J. Trends in structure-toxicity relationship for carbonyl-containing α , β -unsaturated compounds, *SAR QSAR Environ. Res*, 2004, vol. 15, pp. 139–146.