

УДК 664.165:547.455

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ПРОДУКТОВ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ УГЛЕРОДА В СИСТЕМАХ МОНОСАХАРИД – АРИЛАМИН

Черепанов И.С., Абдуллина Г.М.*ФБГОУ ВО «Удмуртский государственный университет», Ижевск, e-mail: cherchem@mail.ru*

Исследована возможность применения amino-карбонильных реакций для получения углерод-насыщенных твердых продуктов в системах на основе альдогексоз. Показано, что использование осушенного этанола в качестве растворителя позволяет интенсифицировать целевые процессы, приводящие к получению сложной смеси веществ, фракционирование которой приводит к различным по составу продуктам. Анализ ИК-Фурье спектров показывает, что водорастворимая фракция представлена продуктами деструкции углеводных компонентов, при этом вещества, составляющие водонерастворимую фракцию, по данным элементного анализа могут быть отнесены к продуктам карбонизации и содержат больше углерода (%), чем синтезируемые по общепринятым методикам меланоидины. Последнее подтверждается математической обработкой, анализом и сопоставлением ИК-Фурье спектров синтезированных продуктов с известными спектрами карбонизированных углеводов и природных углерод-насыщенных материалов. Механизмы их формирования в условиях эксперимента, вероятно, включают на начальном этапе процессы образования и последующей конденсации дезоксозонов; дальнейшее развитие реакций предполагает циклизацию и ароматизацию с образованием конденсированных шестичленных производных, способных к последующим превращениям. Результаты проведенных исследований перспективны для совершенствования технологий получения пористых углеродных материалов, целевое назначение которых – адсорбенты и поглотители.

Ключевые слова: углерод-насыщенные продукты, ИК-Фурье спектроскопия, моносахариды, *p*-толуидин, этанольные среды

INVESTIGATION OF CARBON-RICH PRODUCTS FORMATION PROCESSES IN MONOSACCHARIDE – ARYL AMINE SYSTEMS

Cherepanov I.S., Abdullina G.M.*Federal Budgetary Educational Institution of Higher Education Udmurt State University,
Izhevsk, e-mail: cherchem@mail.ru*

The possibility of amino-carbonyl reactions application for isolating carbon-saturated solid products in aldohexose systems is investigated. It is shown that use of dry ethanol as solvent allows to intensify the target processes leading to receiving the complex mixture of substances which fractionating leads to products, various on structure. The analysis of IR-Fourier spectrums shows that the water-soluble fraction is presented by the products of carbohydrate destruction components; the water insoluble fraction substances according to elemental analysis can be due to carbonization products, and it's carbon content (%) higher, than of traditional melanoidins. The last is confirmed by mathematical analysis and comparison of IR-Fourier spectra of the synthesized products to the known spectra of carbonized carbohydrates and natural carbon-rich materials; mechanisms of their formation in experimental conditions probably include processes of formation and the subsequent condensation of desoxosones at the initial stages. Further development of reactions assumes ring formation and aromatization with formation of the condensed six-member ring derivants capable to further transformations. Results of the conducted researches are perspective for perfecting of technologies of receiving porous carbon materials, which purpose – adsorbents and absorbers.

Keywords: carbon-rich products, IR-Fourier transform spectroscopy, monosaccharides, *p*-toluidine, ethanolic media

Углеводное сырье традиционно остается в химической технологии органических веществ одним из наиболее доступных и функциональных, в связи с чем не ослабевает интерес к изучению процессов переработки сахаров с целью получения продуктов с различными целевыми свойствами [1]. Одним из перспективных направлений является прямая термическая обработка углеводов, позволяющая получать пористые углеродные материалы, в частности методы гидротермальной карбонизации [2]. В одном из недавних исследований [3] показана возможность получения пористых продуктов прямой карбонизацией фруктозы в присутствии

флороглюцина в подкисленной водно-этанольной среде, характеристики удельной объемной пористости которых сопоставимы с таковыми для продуктов высокотемпературного пиролиза (600–800 °С). Еще в более мягких температурных условиях по данным авторов [4] могут быть получены аналогичные материалы на основе лактозы. В общем случае потенциальные возможности углеводов при получении из них углерод-насыщенных продуктов достаточно высоки: из глюкозы могут быть синтезированы составы с содержанием углерода 70–90% [5].

Роль воды в гидротермальных реакциях является сложной [5], при этом ее

свойства сильно зависят от температуры. В условиях, характерных для процессов гидротермальной обработки диэлектрическая проницаемость воды уменьшается, и она действует как неполярный растворитель: при 250–350 °С ее поведение приближается к таковому для органических растворителей при комнатной температуре [5]. Можно предположить, что органические растворители в определенных условиях также способны активизировать процессы формирования карбонизированных структур.

Ранее нами было установлено [6], что, варьируя параметры реакционной среды в этанольных системах углеводов – ароматический амин, можно в сравнительно мягких условиях получать псевдомеланоидины различного строения, по качественному составу аналогичные карбонизированным углеводам [2–4]; интенсификация подобных процессов должна приводить к росту содержания углерода в продуктах. В связи с этим целью настоящей работы являлось изучение amino-карбонильных взаимодействий на основе *D*-маннозы (Man), *D*-глюкозы (Glc) и *D*-галактозы (Gal) в условиях, способствующих формированию углерод-насыщенных твердых продуктов.

Материалы и методы исследования

В работе использовались реактивы марки ч.д.а., процессы проводились в среде осушенного (99%) этанола. Эквимолярные (0,002 моль) смеси каждой альдогексозы с *n*-толуидина гидросульфатом в 20 мл растворителя термостатировались в течение 1 часа при 70 °С в колбах с обратным холодильником. Динамика реакций контролировалась спектрофотометрически (спектрофотометр СФ-2000, ООО «ОКБ СПЕКТР», Санкт-Петербург), для чего отбирались пробы (1 мл), которые разбавлялись этанолом в соотношении 1:10 и фотометрировались в кварцевых кюветах. Из основной реакционной массы удалялся растворитель, твердые продукты дважды промывались абсолютным эфиром, затем дистиллированной водой на стеклянных фильтрах до получения бесцветного раствора над нерастворившимся черным осадком. Для всех высушенных твердых продуктов снимались ИК-Фурье спектры (ИК-Фурье спектрометр ФСМ-2201, ООО «Инфраспек», Санкт-Петербург), математическая обработка спектров и расчет интегральных интенсивностей полос *I* проводились с использованием данных программы FSpec. Дополнительно выполнялся элементный анализ твердых образцов (Элементный анализатор «Vario MICRO Cube», Elemental Analyzer GmbH, Germany).

Результаты исследования и их обсуждение

Анализ электронных спектров реакционных систем к моменту окончания термостатирования показывает значительное поглощение практически во всей видимой

области, визуально отмечается черно-коричневая окраска растворов, при этом динамика нарастания интенсивности окрашивания существенно выше отмеченной авторами [1] для катализируемой полифосфорными кислотами деградации глюкозы. Спектры имеют характерные для карбонизированных углеводов [4] высокоинтенсивные максимумы и инфлексии в области 420–450 нм, переходящие в участки непрерывного поглощения.

Высокая интенсивность процессов может являться следствием гетерогенного характера amino-карбонильных взаимодействий в средах с ограниченной растворимостью углеводов, что наблюдалось автором работы [7] при изучении процессов *N*-ариламиногликозилирования. В этом случае интенсивность протекания реакции практически не зависит от основности амина, а определяется пространственным строением исходного углевода: визуальное наблюдение за динамикой процессов показывает образование окрашенных продуктов уже через 10 минут с начала термостатирования. Интегральная интенсивность протекания процессов в системе на основе *D*-маннозы максимальна, что может быть связано с пространственными эффектами [7], тем не менее, сложная природа спектров не позволяет однозначно сравнивать активность углеводов в изучаемых условиях.

Анализ ИК-Фурье спектров твердых продуктов полной реакционной системы после промывки эфиром показывает наличие полос, характерных для смеси продуктов сложного состава (рис. 1). Валентные колебания связей ОН (3200–3400 см⁻¹), алифатических ν_{C-H} (2920 см⁻¹) и ароматических ν_{C-H} (3037 см⁻¹) фиксируются в высокочастотной области. Полоса при 1730 см⁻¹ может быть отнесена к валентным колебаниям карбонильных групп, полосы колебаний кратных связей 1622, 1518 и 1590 см⁻¹ свидетельствуют о наличии непредельных и ароматических фрагментов [4].

Тонкая структура в области 1000–1200 см⁻¹ указывает на присутствие в структуре гетероциклических колец различной степени трансформации (ν_{C-O-C}); полосы верхней границы диапазона можно отнести к колебаниям связей С-О в фенольных структурах. Низкочастотная область также свидетельствует об ароматической природе выделенных продуктов: поглощение при 740–750, 806, 870 см⁻¹ отвечает внеплоскостным деформационным колебаниям γ_{C-H} в ароматических кольцах [2]; более высокая интенсивность последних указывает на преобладание бензольных производных в структуре продуктов.

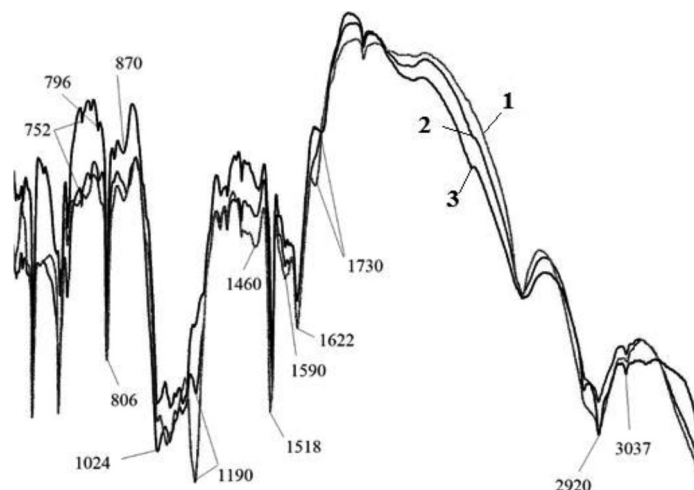


Рис. 1. ИК-Фурье спектры продуктов полных реакционных систем на основе: 1. Man; 2. Gal; 3. Glc

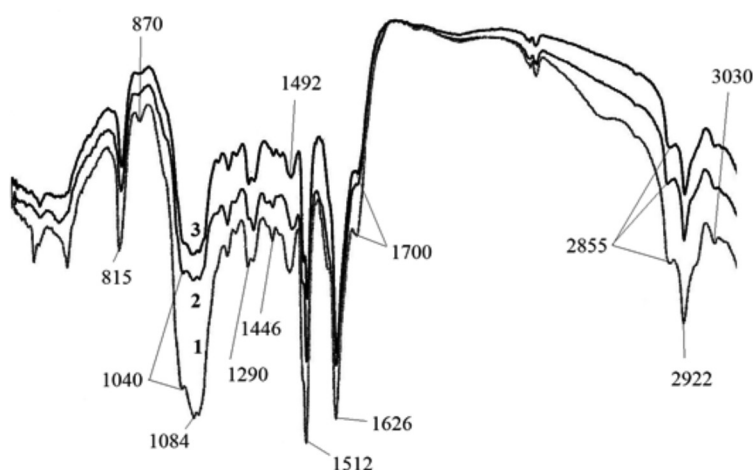


Рис. 2. ИК-Фурье спектры продуктов после фракционирования водой: 1. Man; 2. Gal; 3. Glc

Отделение водорастворимой фракции изменяет характер спектра (рис. 2), его профиль становится менее сложным, часть полос в сравнении со спектрами полных реакционных систем не проявляется.

В частности, сигналы, отвечающие колебаниям гетероциклических фрагментов, в спектрах водонерастворимых продуктов не регистрируются, два четких максимума при 815 и 870 см^{-1} отвечают *n*-дизамещенным бензольным кольцам и кольцам с изолированным протоном соответственно и могут характеризовать конденсированные полизамещенные ароматические структуры [8].

Отношение интегральных интенсивностей сигналов $I_{1500-1630}/I_{1260-1020}$ при переходе к продуктам водонерастворимых фракций изменяется в сторону увеличения, что предполагает возрастание неопределенности структуры и рост степени карбонизации.

Дифференцирование спектральных полос валентных колебаний кратных связей позволяет существенно улучшить их разрешение (рис. 3) и произвести отнесение сигналов к фрагментам структуры.

Как видно из рис. 3, составные полосы кратных связей можно разделить на области валентных колебаний $\nu_{\text{C=O}}$ в кетонах, карбоксильных и сложноэфирных группах 1750–1680 см^{-1} , в сопряженных карбонилах 1680–1620 см^{-1} и $\nu_{\text{C=C}}$ ароматических систем 1620–1550 см^{-1} ; описанные фрагменты характерны для структуры карбонизированных продуктов [2].

В «водородной» области 2800–3100 см^{-1} также наблюдаются некоторые изменения при выделении водонерастворимых фракций. Отношение $I_{3000-3100}/I_{2800-3000}$ характеризующее степень конденсации ароматических колец [9] при фракционировании

несколько снижается (падает интенсивность полосы при 3037 см^{-1}), что в совокупности с уменьшением интенсивности полосы при 1590 см^{-1} может указывать на переход части веществ ароматической природы в водную фазу.

Наличие предельных ациклических цепей в структуре продуктов и степень их разветвлённости оценивается отношением интенсивностей полос I_{2955}/I_{2922} , отвечающим асимметричным валентным колебаниям фрагментов CH_3 и CH_2 соответственно. В исходных спектрах полоса в интервале $2900\text{--}2960\text{ см}^{-1}$ является составной, улучшение разрешения достигалось двой-

ным дифференцированием спектральных полос (рис. 4), при этом соотношение I_{2955}/I_{2922} меньше 1, что свидетельствует о наличии нециклических фрагментов в структуре продуктов, представленных, вероятно, остатками исходных углеводов, либо продуктами их прямой трансформации.

Элементный анализ показывает повышение содержание углерода в продуктах водонерастворимых фракций. Сопоставление соотношения элементов (отношения Н/С, О/С) в составе полученных продуктов (рис. 6) показывает близость синтезированных веществ к традиционно получаемым карбонизированным углеводам [2].

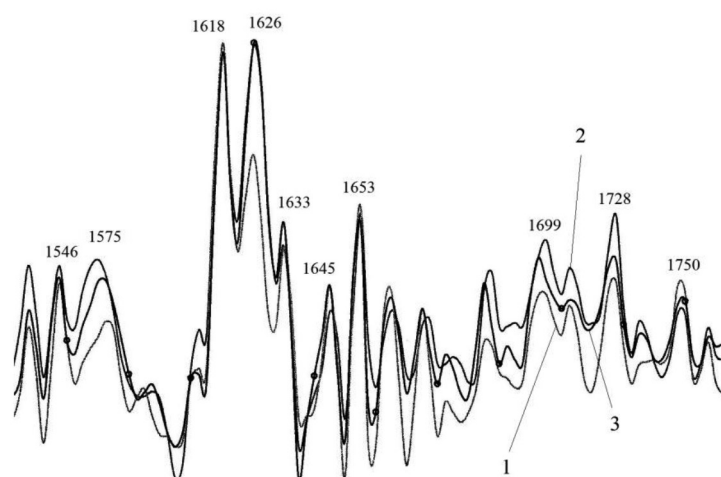


Рис. 3. Вторая производная фрагментов ИК-Фурье спектров продуктов водонерастворимой фракции в области $1550\text{--}1800\text{ см}^{-1}$: 1. Gal; 2. Man; 3. Glc

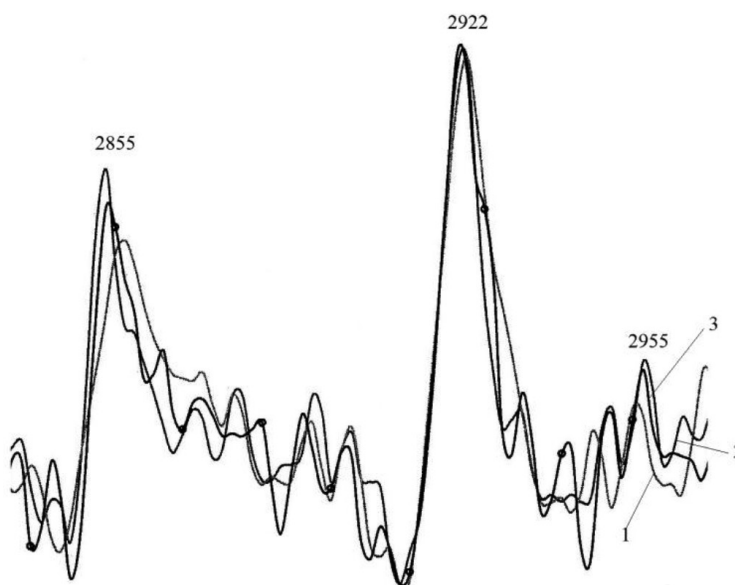


Рис. 4. Вторая производная фрагментов ИК-Фурье спектров продуктов водонерастворимой фракции в области $2860\text{--}2960\text{ см}^{-1}$: 1. Man; 2. Gal; 3. Glc

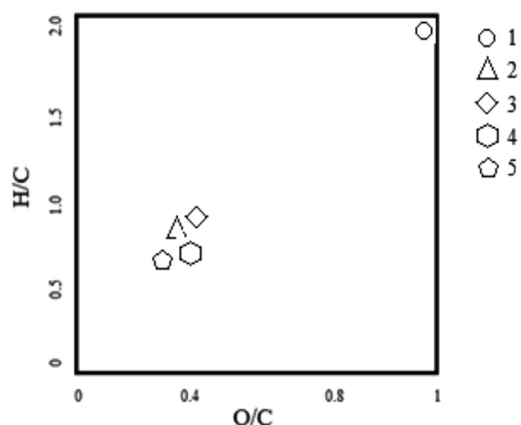


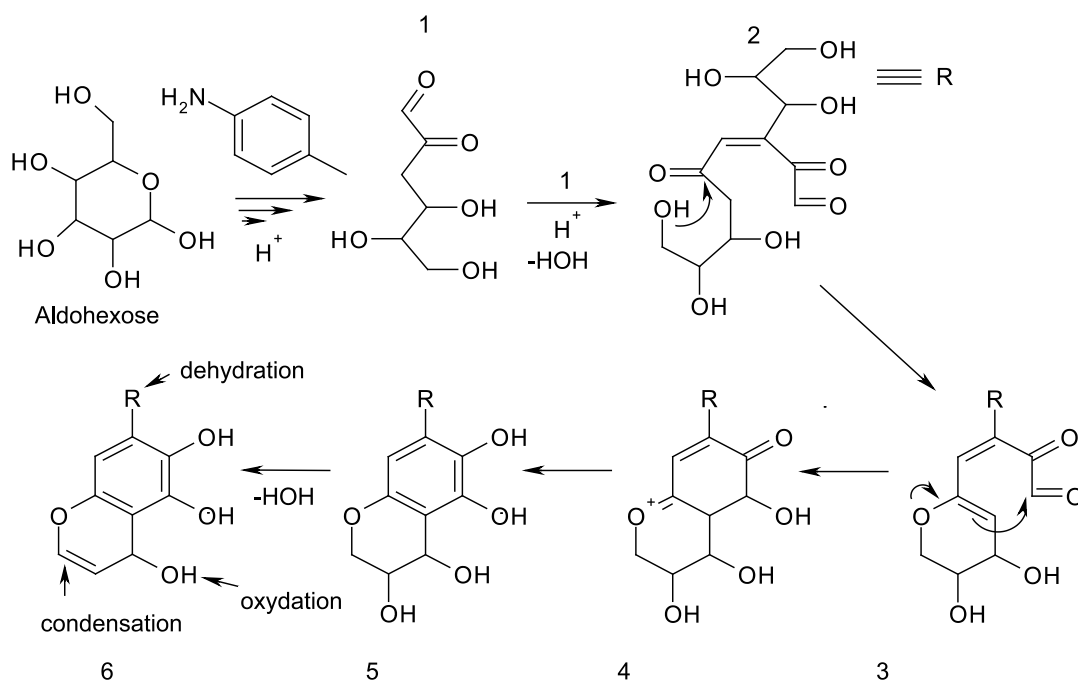
Рис. 5. Диаграмма Ван Кревелина для исходных углеводов и продуктов их карбонизации: 1 – исходные альдогексозы; 2, 3, 4 – продукты водонерастворимых фракций систем на основе Man, Gal, Glc соответственно; 5 – продукты карбонизации глюкозы [2]

Для строгой количественной оценки состава выделенных продуктов была проведена математическая обработка ИК-Фурье спектров с привлечением данных элементного анализа [8]. Значение фактора ароматичности f_a было рассчитано, исходя из параметров содержания общего и алифатического углерода (C , C_{al}) и водорода (H , H_{al}) в составе продуктов [10]. Значения I областей соответствующего частотного диапазона определялись не-

посредственно из спектров, отношение H_{al}/C_{al} принималось равным 1,8 [8]. Рассчитанные значения f_a – 0,556 (Man), 0,557 (Glc), 0,563 (Gal) – оказываются сопоставимыми с параметрами природных углерод-насыщенных материалов [2, 8].

Процессы формирования структуры продуктов карбонизации, изученные разными авторами, включают реакции конденсации, дегидратации, ароматизации и гетероциклизации [2], приводящие к образованию полициклических производных бензольного и фуранового рядов [2, 4], а также полигликозидных цепей, образующихся в результате межмолекулярной дегидратации углеводов и связанных с ароматическим остовом. При этом механизмы образования промежуточных и конечных структур в системах на основе углеводов в данной и большинстве других публикаций не раскрываются. Направления формирования структуры, связанные с образованием полигликозидов и полифуранов [3] в принятых условиях эксперимента, не являются основными, поскольку сахар-аминные реакции кинетически превалируют над процессами превращения углеводов в отсутствие аминов [6].

Ранее было показано [6], что в процессе амина-карбонильных конденсаций с участием *n*-толуидина происходит образование дезоксонов (1), которые способны к дальнейшей альдольно-кратоновой автоконденсации (1→2):



Конденсация по аналогичной схеме исходных углеводов, как это предполагается авторами [10], в условиях нашего эксперимента маловероятна. Дальнейшие процессы развиваются в направлении циклизации, ароматизации (2→5) и дегидратации (5→6) [10], формируя структуру углерод-насыщенных продуктов, со временем усложняющуюся из-за протекания аналогичных процессов. Подобная схема может быть реализована с участием интермедиатов распада углеводов другого строения, при этом детально механизмы формирования структур в подобных системах еще предстоит изучить.

Таким образом, можно констатировать, что этанольные углевод-ариламинные системы позволяют получать углерод-насыщенные продукты, содержащие 65–68% углерода, при этом принятые в описанном виде экспериментальные условия неселективны для процессов карбонизации и амина-карбонильные реакции протекают по нескольким параллельным направлениям, формируя структуры различной природы. Тем не менее предлагаемый подход к синтезу углерод-насыщенных материалов перспективен для дальнейших исследований, поскольку при достаточной простоте и доступности позволит существенно смягчить реакционные условия, уменьшая побочные процессы образования летучих веществ, неизбежных при высокотемпературной обработке.

Список литературы

1. Pan K. Large scale synthesis of carbon nanospheres and their application as electrode material for heavy metals ion detection / K. Pan, H. Ming // *New J. Chem.* 2012. – Vol. 36. – P. 113–118.
2. Sevilla M. Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of saccharides / M. Sevilla, A. Fuertes // *Chem. Eur. J.* 2009. – Vol. 15. – P. 4195–4203.
3. Bai C.-X. Preparation of porous carbon directly from hydrothermal carbonization of fructose and phloroglucinol for adsorption of tetracycline / C.-X. Bai, F. Shen, X.-H. Qi // *Chin. Chem. Lett.* 2017. – Vol. 28. – P. 960–962.
4. Sahiner N. Synthesis, characterization and of carbon microspheres for removal different dyes from aqueous environments / N. Sahiner, M. Farooq, S. Rehman // *Water Air Soil Pollut.* 2017. – Vol. 228. – P. 382–393.
5. Крылова А.Ю. Гидротермальная обработка биомассы (обзор) / А.Ю. Крылова, В.М. Зайченко // *Химия твердого топлива.* 2018. – № 2. – С. 36–50.
6. Черепанов И.С. Эффекты среды в реакциях неферментативного окрашивания в системах углевод-ариламин / И.С. Черепанов, А.В. Трубачев // *Химическая физика и мезоскопия.* 2018. – № 1. – С. 137–144.
7. Shul'tsev A.L. N-glycosides of 4-aminostyrene / A.L. Shul'tsev // *Rus. J. Gen. Chem.* 2014. – Vol. 84. – P. 235–241.
8. Ibarra V. FTIR study of the evolution of coal structure during the coalification process / V. Ibarra, E. Munoz, R. Moliner // *Org. Geochem.* 1996. – Vol. 24. – P. 725–735.
9. Asemani M. Oil-oil correlation by FTIR spectroscopy of asphaltene samples / M. Asemani, A. Rabbani // *Geosci. J.* 2016. – Vol. 20. – P. 273–283.
10. Rasmussen H. New degradation compounds from lignocellulosic biomass pretreatment: routes for formation of potent oligophenolic enzyme inhibitors / H. Rasmussen, D. Tanner, H. Sorensen // *Green Chem.* 2017. – Vol. 19. – P. 464–473.