

И. С. Черепанов (к.х.н., доц.), П. С. Крюкова (студ.)

ПРОДУКТЫ КАРБОНИЗАЦИИ В СИСТЕМЕ *D*-ГЛЮКОЗА–*m*-АМИНОБЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА: СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА

Удмуртский государственный университет,
кафедра фундаментальной и прикладной химии
426034, г. Ижевск, ул. Университетская, 1; тел.: (3412)916437, e-mail: cherchem@mail.ru

I. S. Cherepanov, P. S. Kryukova

CARBONIZATION PRODUCTS IN *D*-GLUCOSE- *m*-AMINOBENZOIC ACID SYSTEM: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION

Udmurt State University
1, Universitetskaya Str., 426034, Izhevsk; ph. (3412)916437, e-mail: cherchem@mail.ru

Представлены результаты исследований процессов образования и строения продуктов карбонизации в системе *D*-глюкоза-*m*-аминобензойная кислота, перспективных в качестве экологичных высокодисперсных наполнителей и адсорбентов. Показано, что в процессе формирования структуры происходит деструкция молекул исходного углевода, активные интермедиаы которой, конденсируясь, образуют твердый продукт сложного строения. Отделение водорастворимых фракций позволяет выделить порошок черно-коричневого цвета, в структуру которого включены ароматические фрагменты *m*-аминобензойной кислоты, связанные продуктами деструкции углевода.

Ключевые слова: *m*-аминобензойная кислота; *D*-глюкоза; ИК-Фурье спектроскопия; карбонизация.

В последнее время существенно возрос интерес к изучению процессов термодеструкции углеводов, сочетающих экологичность и доступность последних с высокой функциональностью образующихся продуктов. В частности, показана возможность получения адсорбентов ¹ и криогелей ² в системах на основе фруктозы и глюкозы; в последнем случае целевые продукты были получены в присутствии ариламинокомпонентов. Ранее нами в качестве реагента был исследован *n*-толуидин ³, получены и описаны соответствующие продукты карбонизации (65–68 %) в системе с *D*-глюкозой, отмечена перспективность использования по-

Results of formation and product's structure studying during carbonization system *D*-glucose - *m*-amino benzoic acid, perspective as ecological high-disperse fillers and adsorbents are presented. It is shown that in the course structure formation there is a destruction of initial carbohydrate molecules is occur, active intermediates form by condensation processes the complex structure product. Separation of water-soluble fractions allows to isolate black-brown color powder, which structure consists the aromatic fragments of *m*-aminobenzoic acid, bonding by the carbohydrate's destruction products.

Key words: *m*-amino benzoic acid; carbonization; *D*-glucose; IR-Fourier transform spectroscopy.

лученных материалов в качестве адсорбентов. В настоящей работе в качестве аминокомпонента изучена *m*-аминобензойная кислота (*m*-АБК), являющаяся ценным биологически активным субстратом ⁴, применение которой в качестве реагента в сравнении с *n*-толуидином дополнительно позволит функционализировать поверхность получаемого продукта ⁵, что представляет несомненный практический интерес.

Материалы и методы

В работе использованы реактивы марки «ч.д.а.» без дополнительной очистки, в качестве растворителя использовался этанол, осушенный безводным сульфатом меди с последу-

Дата поступления 31.01.19

ющей перегонкой. Продукты карбонизации синтезированы по методике, аналогичной для системы с *n*-толуидином³: 0.002 моль реагентов (*D*-глюкоза и *m*-АБК) в 20 мл растворителя термостатировались в течение 1 ч при 70 °С в колбе с обратным холодильником при постоянном перемешивании. Увеличение температуры до уровня, обеспечивающего интенсивное кипения раствора, приводило к образованию вязкой смолы, не поддающейся фракционированию. По окончании эксперимента из черно-коричневого раствора удалялся избыток растворителя, твердый продукт высушивался в течение суток в эксикаторе, после чего промывался водой на стеклянном фильтре до полного удаления окрашенных водорастворимых фракций и вновь высушивался. Конечный продукт (выход 0.08 г) представлял собой легкий порошок черно-коричневого цвета (65%), растворимый в этаноле и практически нерастворимый в воде. Колебательные спектры твердых продуктов снимались в таблетках KBr (1:250) на ИК-Фурье спектрометре ФСМ-2201 и обрабатывались в программе FSPEC, элементный анализ на содержание углерода выполнялся на анализаторе «Vario MICRO Cube».

Результаты и их обсуждение

Продуктами начальных стадий аминокарбонильных взаимодействий в системах на основе углеводов являются соответствующие *N*-гликозиламины^{6,7}, строение которых сочетает в себе структурные элементы как исходных сахаров, так и аминокомпонентов. Последнее позволяет достоверно провести отнесение полос в их колебательных спектрах⁶ и сопоставление со спектральными сигналами продуктов карбонизации, что делает возможным анализ динамики формирования структуры последних. ИК-Фурье спектр *N*-(β -*D*-глюкопиранозил)-*m*-аминобензойной кислоты (ГМАК, синтезирована по методике⁶) представлен на рис. 1.

Сравнение ИК-Фурье спектров нефракционированного продукта карбонизации (рис. 1, спектр 2) со спектром ГМАК (рис. 1, спектр 1) показывает ряд отличий, в частности, полосы в области 1000-1100 см⁻¹ ($\nu_{CO} + \delta_{CO} + \nu_{CC} + \nu_{ring}^{as}$)⁶ сохраняют характер профиля, но уменьшаются по интенсивности, что свидетельствует о трансформации гликозидной части за счет интенсивно протекающих в среде осушенного этанола процессов⁷. Аналогично происходит снижение интенсивности полосы при 895 см⁻¹ (δ_{C-O-C}); интенсивный сигнал при 1409 см⁻¹ (δ_{CH_2})₅ в спектре карбонизированных

продуктов не фиксируется, что говорит о трансформации наиболее стерически доступного CH₂OH-фрагмента пиранозного кольца в процессе карбонизации.

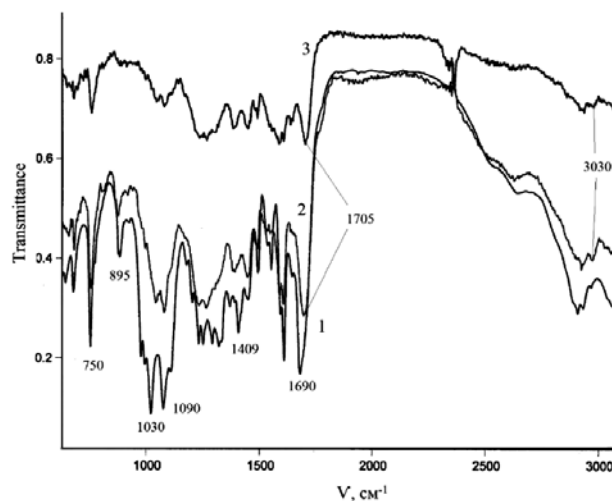
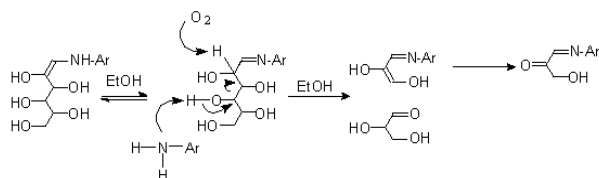


Рис. 1. ИК-Фурье спектры продуктов взаимодействия в системе *D*-глюкоза—*m*-АБК: 1 — *N*-(β -*D*-глюкопиранозил)-*m*-аминобензойная кислота; 2 — нефракционированный продукт карбонизации; 3 — продукт водонерастворимой фракции

ИК-Фурье спектр продукта, отмытого от водорастворимых фракций (рис. 1, спектр 3), показывает еще более значительные изменения в сравнении со спектрами ГМАК и *m*-АБК⁴. Полосы сложных углеводных колебаний в интервале 1000-1100 см⁻¹ еще значительно снижаются по интенсивности, полоса деформационных колебаний в области 890-895 см⁻¹ практически не регистрируется, что может свидетельствовать об удалении *N*-гликозидов и других низкомолекулярных веществ углеводной природы при фракционировании. С другой стороны, полосы, характерные для структурных элементов *m*-АБК — $\nu_{C=O}$ (1705 см⁻¹), $\nu_{C=C}$ (1510, 1580, 1615 см⁻¹) и ν_{C-H} (750, 680 см⁻¹) — практически сохраняют свои характеристики. Полоса при 1690 см⁻¹ (ГМАК) претерпевает незначительное смещение до характерного для связанных остатков *m*-АБК значения 1705 см⁻¹⁵. Таким образом, на основании анализа ИК-Фурье спектров можно предположить, что структура водонерастворимого продукта включает связанные остатки *m*-АБК.

Природа последующих стадий процесса формирования структуры продуктов карбонизации представляется не до конца выясненной; развитием аминокарбонильных взаимодействий считается перегруппировка Амадори⁸, которая для ГМАК затруднена⁶, в связи с чем

можно предположить развитие процессов посредством прямой деструкции N-гликозиламина, индуцируемой в неводных системах как сильноосновными ⁸, так и слабоосновными аминокомпонентами ⁹, которая может быть реализована по нескольким направлениям, в частности, ретро-альдовый C₂-C₃-распад, окислительное C₃-C₄-расщепление:



N-гликозиламин реагирует в ациклической форме ⁸, при этом равновесие енариламмин–арилимин в этанольной среде в существенной степени смещено в сторону образования C=N-формы, вследствие ее образования прочных водородных связей с молекулами растворителя ¹⁰. Образовавшиеся активные C_{3(2,4)}-интермеидаты, вероятно, способны к дальнейшей C–C-конденсации альдольно-кетонового типа ⁸, формирующей конечную структуру продуктов карбонизации, функционализированных полярными карбоксильными группами. Достаточно интенсивные полосы в области 1600±5 см⁻¹, а также низкие отношения интегральных интенсивностей сигналов

$I_{700-900}/I_{1600} \leq 1.1$ дополнительно свидетельствуют в пользу полисопряженной неароматической природы структурообразующего каркаса продуктов водонерастворимой фракции ¹¹.

Полученный продукт водонерастворимой фракции (рис. 2) перспективен в качестве адсорбента органических веществ из водных растворов.

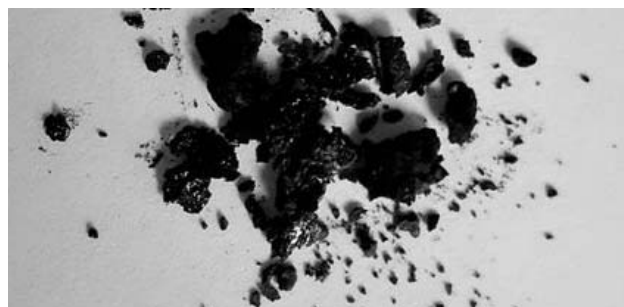


Рис. 2. Продукт водонерастворимой фракции

В настоящее время нами проводятся исследования по оптимизации методик синтеза с целью увеличения выхода, а также адсорбционные эксперименты для возможности количественной оценки поверхностных свойств продукта. В частности, получены положительные результаты по адсорбции антибиотиков ряда β-лактамов, в связи с чем дальнейшие исследования по данной проблеме будут продолжены.

Литература

1. Bai C., Shen F., Qi X. Preparation of porous carbon directly from hydrothermal carbonization of fructose and phloroglucinol for adsorption of tetracycline // *Chin. Chem. Lett.*— 2017.— V.28.— Pp.960-962.
2. Liang L., Zhou M., Li K., Jiang L. Facile and fast polyaniline-directed synthesis of monolithic carbon cryogels from glucose // *Micropor. Mesopor. Mater.*— 2018.— V.265.— Pp.26-34.
3. Черепанов И.С. Оценка показателя ароматичности продуктов карбонизации в системах углевод-ариламин // *Изв. вузов. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки.*— 2018.— Т.200, №4.— С.118-123.
4. Sward M., Nordstrom F., Jasnobulka T., Rasmuson A. Thermodynamics and nucleation kinetics of m-aminobenzoic acid polymorphs // *Cryst. Growth Des.*— 2010.— V.10.— Pp.195-204.
5. Adhikari S., Banerji P. Poly(aniline-co-m-aminobenzoic acid) deposited on poly(vinyl alcohol): synthesis and characterization // *Bull. Mater. Sci.*— 2013.— V.36.— Pp.641-645.
6. Черепанов И.С., Трубочев А.В., Абдуллина Г.М. Аминокарбонильные взаимодействия углеводов с замещенными ароматическими аминами // *Химическая физика и мезоскопия.*— 2016.— Т.18, №2.— С.310-315.

References

1. Bai C., Shen F., Qi X. [Preparation of porous carbon directly from hydrothermal carbonization of fructose and phloroglucinol for adsorption of tetracycline]. *Chin. Chem. Lett.*, 2017, vol.28, pp.960-962.
2. Liang L., Zhou M., Li K., Jiang L. [Facile and fast polyaniline-directed synthesis of monolithic carbon cryogels from glucose]. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2018, vol.265, pp.26-34.
3. Cherepanov I.S. *Otsenka pokazatelya aromaticnosti produktov karbonizatsii v sistemakh uglevod-arilamin* [Estimation of carbonized product's aromaticity in carbohydrate-aryl amine systems]. *Izvestiya vuzov. Severo-Kavkazskii region. Tekhnicheskie nauki* [University News. North-Caucasian region. Technical sciences]. 2018, vol.200, no.4, pp.118-123.
4. Sward M., Nordstrom F., Jasnobulka T., Rasmuson A. [Thermodynamics and nucleation kinetics of m-aminobenzoic acid polymorphs]. *Cryst. Growth Des.*, 2010, vol.10, pp.195-204.
5. Adhikari S., Banerji P. [Poly(aniline-co-m-aminobenzoic acid) deposited on poly(vinyl alcohol): synthesis and characterization]. *Bull. Mater. Sci.*, 2013, vol.36, pp.641-645.
6. Cherepanov I.S., Trubachev A.V., Abdullina G.M. *Aminokarbonil'nyye vzaimodeistviya uglevodov s zametschennyimi aromaticeskimi*

7. Shul'tsev A.L. N-glycosides of 4-aminostyrene // *Rus. J. Gen. Chem.*— 2014.— V.84.— Pp.235-241.
8. Hollnagel A., Kroh L. Formation of α -dicarbonyl fragments from mono- and disaccharides under caramelization and Maillard reaction conditions // *Z. Lebensm Unters Forsch.*— 1998.— V.207.— Pp.50-54.
9. Hansen D., Sinsheimer J., Burckhalter J. An example of the amine catalyzed retro-aldol reaction. Dehydration and cleavage of 1-(3-chlorophenyl)-1-methyl-2-phenyl-2-(2-pyridine)ethanol // *J. Org. Chem.*— 1976.— V.41, №22.— Pp.3556-3559.
10. Kalmykov P.A., Khodov I.A., Klochkov V.V., Klyuev M.V. Theoretical and experimental study of imine-enamine tautomerism of condensation products of propanal with 4-aminobenzoic acid in ethanol // *Rus. Chem. Bull.*—2017.— V.66, №1.— Pp.70-75.
11. Русьянова Н.Д. Углехимия.— М.: Наука, 2003.— 316 с.
7. Shul'tsev A.L. [N-glycosides of 4-aminostyrene]. *Rus. J. Gen. Chem.*, 2014, vol.84, pp.235-241.
8. Hollnagel A., Kroh L. [Formation of α -dicarbonyl fragments from mono- and disaccharides under caramelization and Maillard reaction conditions]. *Z. Lebensm Unters Forsch.*, 1998, vol.207, pp.50-54.
9. Hansen D., Sinsheimer J., Burckhalter J. [An example of the amine catalyzed retro-aldol reaction. Dehydration and cleavage of 1-(3-chlorophenyl)-1-methyl-2-phenyl-2-(2-pyridine)-ethanol]. *J. Org. Chem.*, 1976, vol.41, no.22, pp.3556-3559.
10. Kalmykov P.A., Khodov I.A., Klochkov V.V., Klyuev M.V. [Theoretical and experimental study of imine-enamine tautomerism of condensation products of propanal with 4-aminobenzoic acid in ethanol]. *Rus. Chem. Bull.*, 2017, vol.66, no.1, pp.70-75.
11. Rus'yanova N.D. *Uglekhimiya* [Coalchemistry]. Moscow, Nauka Publ., 2003, 316 p.