

ВЛИЯНИЕ СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ НА ПРОЦЕСС ДЕГИДРАТАЦИИ МОНОСАХАРИДОВ

Г. В. АБАГЯН и А. С. АПРЕСЯН

Институт физических исследований АН Армянской ССР, Аштарак

Поступило 3 III 1975

Изучено влияние свободных радикалов, возникающих при взаимодействии атомов водорода с декстрозой, на процесс ее дегидратации под воздействием серной кислоты. Показано, что присутствие свободных радикалов значительно активизирует процесс дегидратации. В разбавленных растворах ($2 \cdot 10^{-2}$ М) концентрация конечных продуктов дегидратации соответствует концентрации образующихся свободных радикалов.

Рис. 1, библиографических ссылок 10.

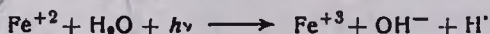
Превращение полисахаридов в производные фурана имеет большое практическое значение [1]. Однако гидролиз полисахаридов до моносахаридов, а затем превращение последних в производные фурфурола требуют больших производственных затрат. Механические [2,3] и радиационные [4,5] воздействия значительно активизируют этот процесс.

В настоящей работе исследовано влияние свободных радикалов на процесс дегидратации гекоз под воздействием серной кислоты.

Методика эксперимента

Исследована D-декстроза без дополнительной очистки. Свободные радикалы в декстрозе инициированы непосредственно в растворе H_2SO_4 воздействием тепловых атомов водорода по методике, предложенной в работах [6,7].

Источником атомов водорода в замороженных сернокислых растворах является фотохимическая реакция



которая характеризуется большим квантовым выходом ($\sim 10^{20} \text{ г}^{-1}$). Атомы водорода в присутствии H_2SO_4 устойчивы при $80^\circ K$. Диффузия становится возможной после повышения температуры до $110-120^\circ K$. В этих условиях идет бурная реакция атомов водорода с растворенным веществом. Атомы Fe служат для стабилизации атомов водорода при $77^\circ K$ [6,7].

Водный (бидистиллят) раствор исследуемого вещества ($2 \cdot 10^{-2}$ М) смешивали с раствором $FeSO_4$ и H_2SO_4 , замораживали и облучали ультра-

трафиолетовым светом. Во избежание протекания нежелательных реакций исследуемое вещество добавляли в заранее охлажденный сернокислый раствор и смесь сразу же замораживали до 77°K. рН исследуемых растворов 1,5.

Взаимодействие атомов водорода с декстрозой наблюдали методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). После облучения раствора при 77°K ультрафиолетовым светом возникает интенсивный дублет атомов водорода (расщепление $\Delta H = 502\text{э}$), при 110°K он исчезает, параллельно возникает и растет сигнал от исследуемого вещества. Атомы водорода реагируют с растворенным веществом с высокой эффективностью, 30% от общего числа образовавшихся атомов водорода вступают в реакцию при 110°K. Более подробно эта методика описана в [8].

При повышении температуры до 300°K в растворе протекают дальнейшие реакции с H_2SO_4 уже с участием свободных радикалов декстрозы. Электронные спектры поглощения конечных продуктов этих взаимодействий регистрировали на спектрофотометре марки «SPECORD» при 300°K в диапазоне 200—400 мкм. γ -Облучение проводили на радиоактивном источнике ИФИ АН Арм. ССР Co^{60} с мощностью дозы 400 рад/сек.

Результаты и обсуждение

Длительное (1—2 суток) выдерживание декстрозы в растворе H_2SO_4 при 300°K без предварительного взаимодействия с атомами водорода не приводит к появлению спектра поглощения в области 200—400 мкм. Поглощения не наблюдается также после предварительного облучения ультрафиолетовым светом при 77°K раствора декстрозы без FeSO_4 . После же предварительного взаимодействия с атомами водорода при 110°K и последующего отжига до 300°K в растворе декстрозы наблюдается широкая полоса электронного поглощения при $\lambda_{\text{max}} = 280\text{—}283\text{ мкм}$ с $D = 0,6$ (оптическая плотность). Это обусловлено, очевидно, образованием оксиметилфурфурола [9] и фурфурола—продуктов дегидратации декстрозы. Водный раствор фурфурола с концентрацией $0,4 \cdot 10^{-4}\text{ М}$ дает спектр электронного поглощения с $D = 0,6$ и $\lambda_{\text{max}} = 280\text{ мкм}$, что соответствует содержанию $2 \cdot 10^{17}$ молекул фурфурола в 1 мл раствора. По данным же измерений ЭПР, концентрация свободных радикалов в растворе декстрозы (концентрация раствора $2 \cdot 10^{-2}\text{ М}$) после взаимодействия с атомами водорода при 110°K составляет $2 \cdot 10^{17}$ в 1 мл раствора.

Следовательно, можно утверждать, что на дегидратацию декстрозы под воздействием серной кислоты существенное влияние оказывают свободные радикалы декстрозы, возникающие в результате воздействия атомов водорода, причем концентрация образующихся свободных радикалов в пределах точности эксперимента соответствует количеству конечных продуктов дегидратации декстрозы.

Процесс дегидратации моносахаридов под воздействием кислот в обычных условиях требует больших энергий активаций (высокие температуры, длительное время), в то время как с участием свободных ра-

дикалов дегидратация протекает при низких температурах (150°K) в течение нескольких минут.

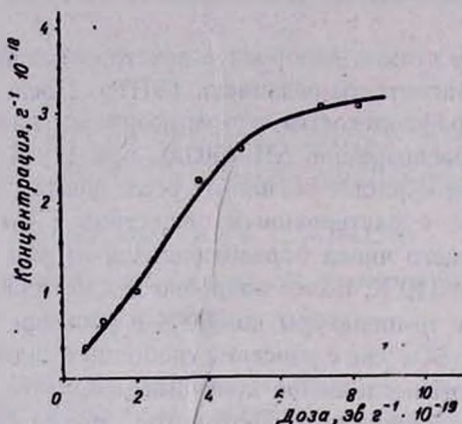


Рис. Накопление атомов водорода при γ -облучении раствора декстрозы при 77°K .

Измеренный методом ЭПР квантовый выход G (на 100 eV поглощенной энергии) атомов водорода при ультрафиолетовом облучении при 77°K составляет $G=0,07 \pm 0,02$. Более интенсивное образование атомов водорода имеет место при γ -облучении исследуемых растворов. Квантовый выход, определенный из кривой накопления атомов водорода при 77°K (рис.), составляет $G=9 \pm 2$.

ԱԶԱՏ-ՌԱԴԻԿԱԼԱՅԻՆ ՎԻՃԱԿՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄՈՆՈՍԱԿԱՐԻԴՆԵՐԻ ԴԵԶԻԴՐԱՏԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՎՐԱ

Հ. Վ. ԱԲԱԳՅԱՆ և Ա. Ս. ԱՊՐԵՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է դեկստրոզայի հետ ջրածնի ատոմների փոխազդման ժամանակ առաջացող ազատ-ռադիկալային վիճակների ազդեցությունը նրան ծծմբական թթվով դեհիդրատացման պրոցեսի վրա: Ցույց է տրված, որ ազատ-ռադիկալների ներկայությամբ զգալիորեն արագացնում է դեհիդրատացումը: Նոսր լուծույթներում ($2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) դեհիդրատացված դեկստրոզայի վերջնական քանակը համապատասխանում է առաջացված ազատ-ռադիկալների քանակին:

THE INFLUENCE OF FREE-RADICALS ON THE PROCESS OF DEHYDRATION OF MONOSACCHARIDES

H. V. ABAQGHIAN and A. S. APRESSIAN

The influence of free-radicals generated during the interaction of hydrogen atoms with dextrose during its dehydration by sulphuric

acid has been studied. It has been shown that the presence of free radicals activates substantially the process of dehydration. In dilute solutions ($2 \cdot 10^{-2}$ M) the concentration of the end products of dehydration corresponds to the concentration of free radicals formed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. И. Шарков, Хим. науки и пром., 4, 742 (1959).
2. Г. И. Горохов, Г. В. Абагян, П. Ю. Бутягин, Изв. вузов, Лесной журнал, № 6, 135 (1965).
3. Г. И. Горохов, Изв. вузов, Лесной журнал, № 6, 156 (1963).
4. М. Sames, Die Stärke, 10, 4, 76 (1958).
5. В. Ф. Орешко, К. А. Коротченко, ДАН СССР, 133, 1219 (1960).
6. Б. Н. Шалимов, Н. Н. Бубнов, Н. В. Фок, В. В. Воеводский, ДАН СССР, 134, № 1, 145 (1960).
7. Н. М. Бажин, Н. М. Лихачева, Н. Н. Бубнов, В. В. Воеводский, ДАН СССР, 140, 1105 (1965).
8. Г. В. Абагян, А. С. Апресян, А. М. Дубинская, ЖФХ, № 1, 28 (1976).
9. В. А. Смирнов, К. А. Гейсниц, Биохимия, 22, 904 (1957).