

ODREĐIVANJE KONSTANTE BRZINE MUTAROTACIJE GLUKOZE

Katarina Rajković¹, Vesna Ristić Stević², Ljiljana Tomić³, Brankica Đokić⁴.

Apstrakt

Predmet ovog rada je bio određivanje konstante brzine reakcije mutarotacije glukoze bez i u prisustvu katalizatora. Na osnovu rezultata polarimetrijskih merenja može se zaključiti da su konstante brzine reakcije mutarotacije u rastvorima glukoze različitih koncentracija istog reda veličine. Takođe konstante brzine reakcije mutarotacije glukoze u rastvorima različitih koncentracija u prisustvu amonijum hidroksida su istog reda veličine. Upoređivanjem konstanti brzine mutarotacije glukoze primećeno je da konstanta brzine reakcije mutarotacije glukoze u prisustvu amonijum hidroksida znatno veća. Povećanje konstante brzine reakcije mutarotacije pod uticajem amonijum hidroksida pokazuje da je on katalizator ove reakcije, odnosno da povećava brzinu reakcije mutarotacije glukoze. Veće konstante brzine reakcije mutarotacije rastvora glukoze u prisustvu katalizatora dokazuju da se u rastvorima glukoze, u baznoj sredini brže uspostavlja ravnoteža između α i β oblika glukoze u odnosu na rastvor glukoze bez katalizatora, pri čemu se postiže brža optička stabilnost preparata.

Ključne reči: Glukoza, ugao rotacije, mutarotacija.

Uvod

Glukoza je monosaharid i spada u grupu šećera. D-Glukoza (dekstroza) je najraširenija aldohektosa, koja se u slobodnom stanju javlja u voću. Glukoza je optički aktivna supstanca. Specifični ugao skretanja glukoze se određuje polarimetrijski (Piletić i sar., 1993). Monosaharidi se u kristalnom stanju nalaze u jednom poluacetalnom (obično piranoznom obliku).

¹ Katarina Rajković, PhD, vanredni profesor, Farmaceutski fakultet, Univerzitet „Bijeljina“, Pavlovića put bb, 76300 Bijeljina, Republika Srpska, BiH, Tel: +38164163 3299, E-mail: katar1970@gmail.com

² Vesna Ristić Stević, MA, Farmaceutski fakultet, Univerzitet „Bijeljina“, Pavlovića put bb, 76300 Bijeljina, Republika Srpska, BiH.

³ Ljiljana Tomić, PhD, vanredni profesor, Farmaceutski fakultet, Univerzitet „Bijeljina“, Pavlovića put bb, 76300 Bijeljina, Republika Srpska, BiH

⁴ Brankica Đokić, MA, Farmaceutski fakultet Univerzitet „Bijeljina“, Pavlovića put bb, 76300 Bijeljina, Republika Srpska, BiH

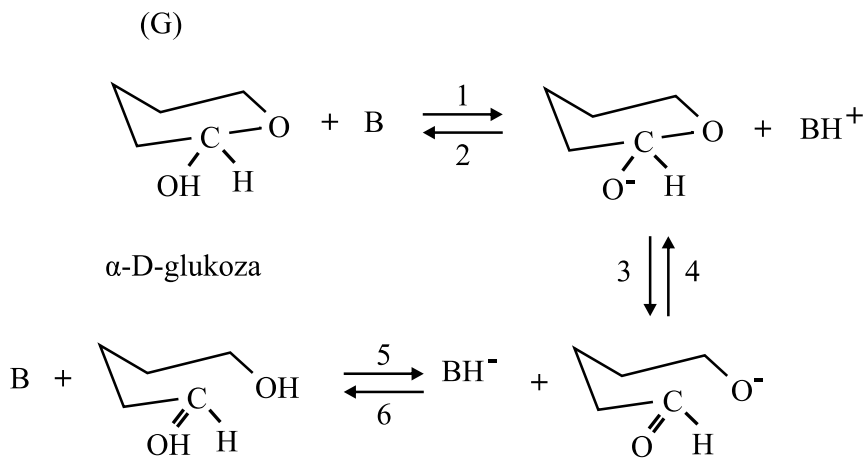
Međutim, u vodenom rastvoru se monosaharidi javljaju u obliku smeše oblika sa otvorenim nizom i četiri moguća ciklična oblika između kojih se uspostavlja dinamička ravnoteža (Arsenijević, 1997).

Prilikom rastvaranja monosaharida u vodi zapaženo je da se menja ugao skretanja polarizovane svetlosti- **mutarotacija** (*mutare* - menjati) (Medenica i sar., 2018). Ugao skretanja svežeg rastvora nekoliko polisaharida se vremenom menja sve dok se ne postigne neka konstantna vrednost, karakteristična za svaki monosaharid.

Kod vodenih rastvora glukoze dolazi do promene specifičnog ugla skretanja zbog pojave mutarotacije. Mutarotacija glukoze se objašnjava međusobnim pretvaranjem α – i β – cikličnih poluacetalnih struktura preko ravnoteže u kojoj se nalaze sa otvorenom strukturom. Sveže napravljen rastvor glukoze α -oblika ima $[\alpha] = +112^\circ$, β -oblik ima specifičnu rotaciju $+18,7^\circ$, stajanjem α i β glikoze oblici podležu mutarotaciji i svaki oblik na kraju daje rastvor sa optičkom rotacijom $+52,7^\circ$ (Živanović i sar., 1995).

Kod kvantitativne analize glukoze mutarotacija se pospešuje dodavanjem **10%** rastvora amonijum-hidroksida i posle 30 minuta meri optička rotacija. Inverzija u konfiguraciji *H* i *OH* u piranoznom prstenu dovodi do promene optičke rotacije tako da se ova reakcija vrlo lako može pratiti polarimetrijski. Mehanizam mutarotacijeglukoze u slučaju katalize bazama prikazan je na Slici 1.

Slika 1. Bazna kataliza glukoze.



U čistoj vodi reakcija mutarotacije glukoze αG je reakcija prvog reda:

$$C_g = C_{g0} e^{-kt} \quad (1)$$

gde je, C_g početna koncentracija α -glukoze, C_t je koncentracija α -glukoze preostale posle određenog vremena t , k je konstanta brzine mutarotacije glukoze (Uvodić- Karadžić i sar., 2002).

U čistoj vodi reakcija mutarotacije glukoze je reakcija prvog reda, zato je cilj ovog rada bio određivanje konstante brzine ne-katalisane i katalisane reakcije mutarotacije glukoze.

Materijal i metode rada

Merenje ugla rotacije rastvora glukoze

Ugao rotacije rastvora glukoze izmerene je pomoću polarimetra. Dužina kivete polarimetra je bila 2 dm.

Napravljeni su rastvori glukoze sledećih koncentracije, 5, 10 i 15%. Praćena je promena ugla rotacije rastvora glukoze i rastvora glukoze u kome je dodata 1 kap amonijum-hidroksida. Ugao rotacije rastvora glukoze meren je na svaki minut u periodu od 1 do 30 min.

Određivanje konstante brzine reakcije mutarotacije

Praćenjem promene ugla rotacije rastvora glukoze sa i bez katalizatora određena je konstanta brzine reakcije mutarotacije primenom linearnog oblika jednačine 1. S obzirom da je ugao rotacije proporcionalan koncentraciji glukoze, linearni oblik jednačine (1) reakcije mutarotacije je:

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 - kt \quad (2)$$

gde je α izmereni ugao rotacije, k je konstanta brzine muta rotacijeglukoze i t je vreme.

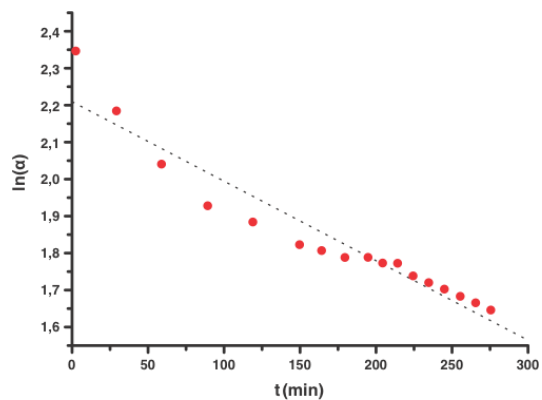
Jednačine (2) predstavlja jednačinu prave, čiji se odsečak $\ln(\alpha_0)$ i nagib prave k određuju regresionom analizom.

Rezultati i diskusija

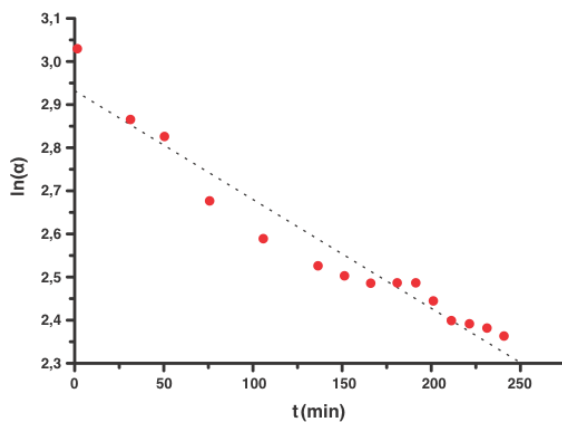
Promena ugla rotacije rastvora glukoze različitih koncentracija merena je u toku vremena od 1 do 300 min. Ugao rotacije rastvora glukoze menjao se u toku vremena zbog pojave mutarotacije. Na slikama od 2 do 4 prikazana je promena $\ln(\alpha)$ u toku vremena za 5, 10 i 15% rastvora glukoze. Dobijeni rezultati promene $\ln(\alpha)$ od t fitovani su jednačinom (2) i kao rezultat dobijeni koeficijenti ove jednačine.

Iz jednačine prave (jednačina 2) određena je konstanta brzine reakcije mutarotacije (k) kao nagib konstruisane prave i $\ln(\alpha_0)$ kao odsečak konstruisane prave sa x osom. Na slikama od 2 do 4 prikazane su konstruisane prave. Vrednosti k i $\ln(\alpha_0)$ prikazane su u Tabeli 1.

Slika 2. Zavisno $\ln(\alpha)$ od t za 5% rastvor glukoze.



Slika 3. Zavisno $\ln(\alpha)$ od t za 10% rastvor glukoze.



Slika 4. Zavisno $\ln(\alpha)$ od t za 15% rastvor glukoze.

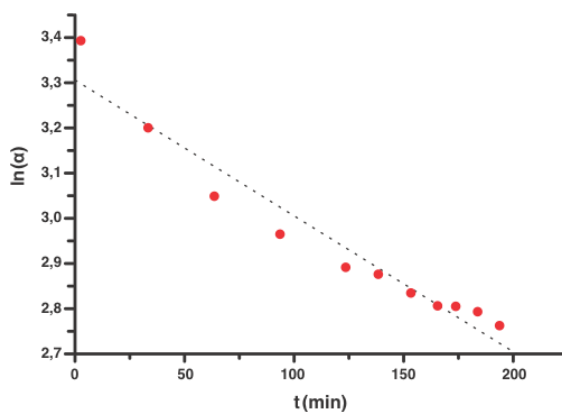


Tabela 1. Konstante brzine reakcije mutarotacije različitih rastvora glukoze

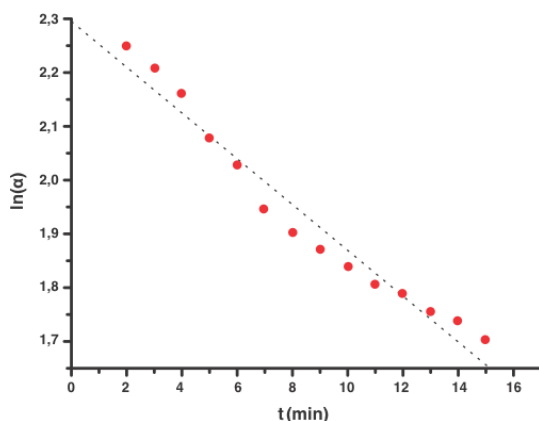
Koncentracija	$\ln a_0$	k (min ⁻¹)
Mutarotacija bez prisustva katalizatora		
5%	2,21171	0,002
10%	2,93045	0,002
15%	3,30642	0,003
Mutarotacija u prisustvu katalizatora		
5%	2,29695	0,043
10%	2,98789	0,044
15%	3,43933	0,040

Izvor: Autori

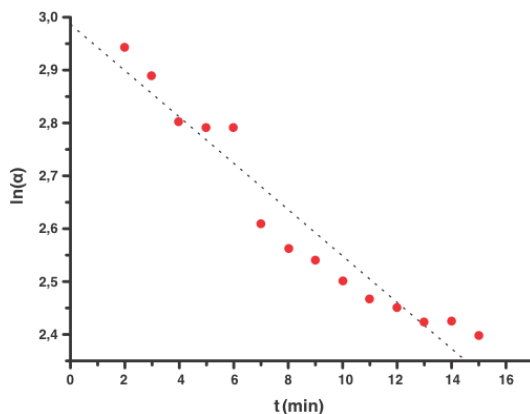
Iz Tabele 1. uočava se da se konstante brzine mutarotacije 5, 10 i 15% rastvora glukoze ne razlikuju značajno, odnosno koncentracija rastvora nije imala značajan uticaj na brzinu odigravanja reakcije mutarotacije.

Zatim je merena promena ugla rotacije u toku vremena od 1 do 30 min rastvora glukoze različitih koncentracija u prisustvu katalizatora (NH_4OH). Na slikama od 5 do 7 prikazana je promena $\ln(\alpha)$ u toku vremena za 5, 10 i 15% rastvore glukoze u prisustvu NH_4OH . Dobijeni rezultati promene $\ln(\alpha)$ od t fitovani su jednačinom (2). Iz jednačine prave (jednačina 2) određena je konstanta brzine katalizovane reakcije mutarotacije (k) kao nagib konstruisane prave i $\ln(\alpha_0)$ kao odsečak konstruisane prave sa x osom. Na slikama od 5 do 7 prikazane su konstruisane prave. Vrednosti k i $\ln(\alpha_0)$ prikazani su u Tabeli 1.

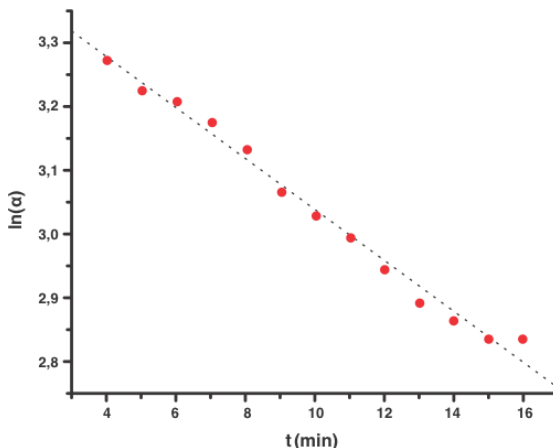
Slika 5. Zavisno $\ln(\alpha)$ od t za 5% rastvor glukoze u prisustvu NH_4OH .



Slika 6. Zavisno $\ln(\alpha)$ od t za 10% rastvor glukoze u prisustvu NH_4OH .



Slika 7. Zavisno $\ln(\alpha)$ od t za 15% rastvor glukoze u prisustvu NH_4OH .



Iz prethodne Tabele 1. uočava se da se konstante brzine mutarotacije 5, 10 i 15% rastvora glukoze u prisustvu NH_4OH ne razlikuju značajno, odnosno koncentracija rastvora glukoze nije imala značajan uticaj na brzinu odigravanja reakcije mutarotacije.

Na osnovu dobijenih rezultata uočava se da konstanta brzine reakcije u rastvorima kojima je dodat NH_4OH je od 13 do 23 puta veća u odnosu na vrednosti konstante brzine reakcije u rastvorima glukoze bez njega. Manje vrednosti konstante brzine reakcije mutarotacije rastvora glukoze u odnosu na rastvor glukoze sa katalizatorom dokazuju da se u rastvorima glukoze sporije uspostavlja ravnoteža između α i β oblika glukoze u odnosu na rastvor glukoze sa NH_4OH .

Upoređivanjem konstanti brzine mutarotacije glukoze primećeno je da konstanta brzine reakcije mutarotacije glukoze u prisustvu NH_4OH znatno veća (Tabela 1). Povećanje konstante brzine reakcije mutarotacije pod uticajem NH_4OH dokazuje da je ova baza katalizator ove reakcije. Rezultati su pokazali da NH_4OH povećava brzinu reakcije mutarotacije glukoze.

U ovom radu je određivanjem konstante brzine mutarotacije glukoze bez prisustva i u prisustvu katalizatora pokazano da su rastvori glukoze u prisustvu baznih katalizatora optički stabilniji zbog znatno brže uspostavljene ravnoteže između α i β oblika glukoze. Optička stabilnost preparata je veoma značajna za proizvodnju farmaceutskih proizvoda.

Zaključak

Prilikom rastvaranja glukoze u vodi menja se ugao skretanja polarizovane svetlosti odnosno dolazi do mutarotacija zbog njenih specifičnih optičkih osobina. Ugao skretanja svežeg rastvora glukoze se vremenom menja sve dok se ne postigne neka konstantna vrednost.

Na osnovu rezultata dobijenih u eksperimentalnom delu ovog rada može se zaključiti da su konstante brzine reakcije mutarotacije u rastvorima glukoze različitih koncentracija (5%, 10%, 15%) istog reda veličine. Takođe konstante brzine reakcije mutarotacije glukoze u rastvorima različitih koncentracija u prisustvu amonijum hidroksida su istog reda veličine.

Upoređivanjem konstanti brzine mutarotacije glukoze primećeno je da konstanta brzine reakcije mutarotacije glukoze u prisustvu amonijum hidroksida znatno veća. Povećanje konstante brzine reakcije mutarotacije pod uticajem amonijum hidroksida pokazuje da je on katalizator ove reakcije, odnosno da povećava brzinu reakcije mutarotacije glukoze.

Veće konstante brzine reakcije mutarotacije rastvora glukoze u prisustvu katalizatora dokazuju da se u rastvorima glukoze, u baznoj sredini brže uspostavlja ravnoteža između α i β oblika glukoze u odnosu na rastvor glukoze bez katalizatora, pri čemu se postiže brža optička stabilnost preparata.

Literatura

1. Piletić, M., Milić, B., Đilas, S. (1993): Organska hemija, Novi Sad.
2. Arsenijević, F. (1997): Organska hemija, Beograd.
3. Medenica, M., Pejić, N. (2018): Instrumentalne metode, Farmaceutski fakultet, Univerzitet Beograd.
4. Živanović, Lj. (1995): Odbrambene metode za farmaceutsku analizu, Zemun.
5. Uvodić-Karadžić, S., Marković, M. (2002): Fizička hemija, Beograd.

DETERMINATION OF GLUCOSE MUTAROTATION RATE CONSTANT

Katarina Rajković¹, Vesna Ristić Stević², Ljiljana Tomić³, Brankica Đokić⁴.

Abstract

The subject of this work was to determine the rate constant of the glucose mutation reaction without and in the presence of a catalyst. Based on the results of polymetric measurements, it can be concluded that the rate constants of the mutarotation reaction in glucose solutions of different concentrations are of the same order of magnitude. Also, the rate constants of the glucose mutarotation reaction in solutions of different concentrations in the presence of ammonium hydroxide are of the same order of magnitude. By comparing the glucose mutation rate constants, it was observed that the glucose mutation rate constant in the presence of ammonium hydroxide is significantly higher. Increasing the rate constant of the mutarotation reaction under the influence of ammonium hydroxide shows that it is the catalyst of this reaction, i.e., that it increases the rate of the glucose mutarotation reaction. Higher rate constants of glucose solution mutarotation in the presence of catalysts prove that in glucose solutions, in the base medium, the balance between α and β forms of glucose are established faster in relation to glucose solution without catalyst, whereby faster optical stability of the preparation is achieved.

Key words: Glucose, angle rotation, mutarotation.

¹ Katarina Rajković, PhD, Associate Professor, Faculty of Pharmacy, Bijeljina University, Pavlovića put bb, 76300 Bijeljina, Republic of Srpska, BiH, Phone: +38164163 3299, E-mail: katar1970@gmail.com

² Vesna Ristić Stević, MA, Faculty of Pharmacy, Bijeljina University, Pavlovića put bb, 76300 Bijeljina, Republic of Srpska, BiH.

³ Ljiljana Tomić, PhD, Associate Professor, Faculty of Pharmacy, Bijeljina University, Pavlovića put bb, 76300 Bijeljina, Republic of Srpska, BiH.

⁴ Brankica Đokić, MA, Faculty of Pharmacy, Bijeljina University, Pavlovića put bb, 76300 Bijeljina, Republic of Srpska, BiH.