

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2022.01.058>

УДК 539.188; 537.186

Ю.А. Бандурин, <https://orcid.org/0000-0002-8047-1034>

Т.Ю. Попик, <https://orcid.org/0000-0003-0597-8502>

А.М. Завілопуло, <https://orcid.org/0000-0001-8334-2804>

Інститут електронної фізики НАН України, Ужгород

E-mail: bandurin_unc@ukr.net

Взаємодія фотонів з молекулами глюкози і фруктози

Представлено членом-кореспондентом НАН України Г.М. Гомонай

За допомогою спектрофлюорофотометра “Shimadzu RF-6000” досліджено спектри люмінесценції молекул глюкози і фруктози у спектральній області $\lambda = 400\div 700$ нм при різних енергіях збудження. Джерелом фотонів, що збуджували люмінесценцію досліджуваних молекул в спектральній області 250–400 нм, була ксенонова лампа. Зразки опромінювали фотонами з такими довжинами хвиль: $\lambda_{ext} = 275, 323, 354$ та 380 нм. Енергія фотонів з цими довжинами хвиль близька до енергії зв’язку відповідних двоатомних фрагментів молекул глюкози і фруктози. Вперше виявлено відмінності як у квантовому виході люмінесценції цих молекул, так і в положенні максимумів випромінювання. Проведено аналіз цих відмінностей та показано, що різниця у структурній будові молекул глюкози і фруктози істотно впливає на їх люмінесцентні властивості.

Ключові слова: моносахариди, D-глюкоза, спектр люмінесценції, енергія фотонів, енергія зв’язку.

Великий інтерес до вивчення елементарних процесів взаємодії електронів і фотонів зі складними органічними сполуками зумовлюється виключною значимістю цих сполук у процесах, що відбуваються у живих організмах. Нами розроблена методика і проведено цикл досліджень іонізації [1–3] та збудження [4, 5] складних органічних молекул електронним ударом у газовій фазі в області порогових енергій зіткнень. Саме при цих енергіях проявляються особливості впливу атомної та молекулярної структури цих молекул на елементарні процеси при їх взаємодії також з фотонами різних енергій. Такі дослідження значно доповнюють загальну картину елементарних процесів іонізації і збудження складних органічних молекул різними частинками.

Глюкоза і фруктоза належать до групи органічних сполук, що відіграють важливу роль в життєдіяльності організму, тому всебічне вивчення властивостей цих молекул є актуальним.

Цитування: Бандурин Ю.А., Попик Т.Ю., Завілопуло А.М. Взаємодія фотонів з молекулами глюкози і фруктози. *Допов. Нац. акад наук Укр.* 2022. № 1. С. 58–63. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2022.01.058>

Кристалічна D-глюкоза ($C_6H_{12}O_6$) може існувати у 2-х стереоізомерних формах (α -D- і β -D-глюкоза), які відрізняються просторовим положенням глікозидної гідроксильної групи $-CH_2OH$ [6]. При іонізації молекули глюкози електронним ударом заряд переважно локалізується на кисні карбонільної групи $C=O$, що призводить до розімкнення тетрагідропіранозного кільця та подальшої фрагментації через простий розрив одинарних зв'язків відкритої оксоструктури [7].

Фруктоза, як і глюкоза, — це моносахарид, і за своєю структурою є ізомером глюкози. Отже, атомний склад і, відповідно, молекулярні маси цих речовин ідентичні. Однак вони відрізняються розташуванням атомів, що істотно впливає на їхні властивості.

Фруктоза і глюкоза мають однакову брутто-формулу — $C_6H_{12}O_6$, а різняться положенням карбонільної групи (рис. 1). Фруктоза належить до класу кетогексоз, тобто це полігідроксікетон з кетогрупою при атомі С-2 і п'ятьма гідроксильними групами. Структура фруктози містить три хіральні атоми вуглецю, тому такій структурі відповідає вісім стереоізомерів (див. рис. 1). Глюкоза належить до класу альдогексоз, тобто є полігідроксіальдегідом, що містить шість атомів вуглецю, альдегідну групу $-CHO$ і п'ять гідроксильних груп. Чотири атоми вуглецю в її структурі є хіральними, тому існує 16 стереоізомерних альдогексоз. Відомо, що положення карбоксильної групи істотно впливає на хімічні та фізичні властивості молекул глюкози і фруктози [6].

З метою виявлення впливу відмінностей у структурній будові молекул глюкози і фруктози нами проведено дослідження їх спектрів фотолюмінесценції у порошкоподібному стані.

Експеримент. Спектри фотолюмінесценції досліджували на спектрофлюорофотометрі “Shimadzu RF-6000” [8]. Зразки досліджуваних молекул у вигляді дрібнозернистого порошку було спресовано у таблетки, які розташовували у спеціальних круглих формах з дюралюмінію. Діаметр таблеток становив 25 мм, а їх товщина — 1 мм.

У комплектації приладу передбачено спеціальний тримач зразків, який забезпечує геометрію експерименту з кутами опромінення та спостереження люмінесценції 45° . Джерело

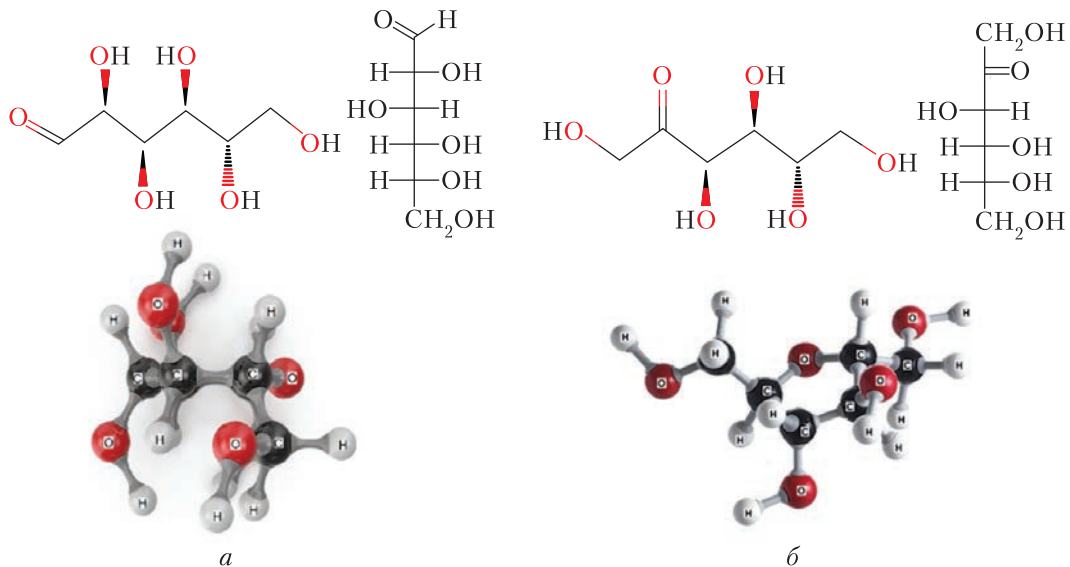


Рис. 1. Лінійні і 3D структурні формули глюкози (а) та фруктози (б)

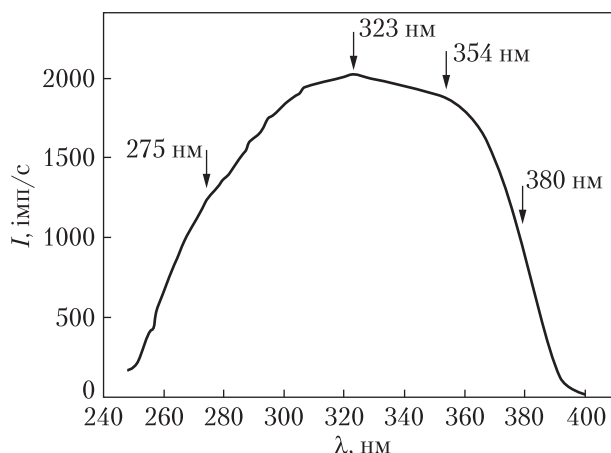


Рис. 2. Функція збудження люмінесценції глюкози для $\lambda = 535$ нм

Поєднання автоматичного режиму пошуку оптимальної довжини хвилі збудження/емісії зразка і високої швидкості сканування спектрів забезпечує швидке виконання вимірювання, високу точність і хорошу відтворюваність одержуваних результатів.

Для виділення ультрафіолетового діапазону спектра був встановлений світлофільтр УФС-5 (полоса пропускання 200–400 нм, коефіцієнт пропускання ~45 % на довжині хвилі 275 нм), який розташували на вихідній щілині ксенонової лампи, а перед вхідною щілиною монохроматора – світлофільтр ЖС-11 (область пропускання ≥ 400 нм, коефіцієнт пропускання світла ≥ 92 %).

Контрольні вимірювання спектрів люмінесценції глюкози і фруктози при геометрії експерименту $2 \times 45^\circ$ засвідчили, що кількість відбитих від поверхні зразка та розсіяних фотонів перевищує корисний сигнал від люмінесценції практично у всьому досліджуваному діапазоні довжин хвиль 400–700 нм. Це спонукало знайти оптимальну геометрію експерименту для мінімізації фону від відбитих та розсіяних фотонів. Дослідження показали, що при вертикальному розташуванні зразка максимальне співвідношення сигнал/фон забезпечував кут падіння фотонів на поверхню 15° , а кут спостереження люмінесценції – 75° .

Енергії зв'язку двоатомних молекул та спектральні інтервали довжин хвиль і енергій фотонів для збудження люмінесценції

Зв'язок	Енергія зв'язку, еВ	Інтервал довжин хвиль, нм	Інтервал енергій фотонів, еВ
H–O	4,52	272,5–277,5	4,47–4,55
H–C	4,2	272,5–277,5	4,47–4,55
C–C	3,61	320,5–325,5	3,81–3,87
C–O	3,31	351,5–356,5	3,48–3,53
C–N	2,89	377,5–382,5	3,242–3,284
N–O	1,7	–	–

випромінювання – ксенонова лампа з енергією квантів від 3,25 до 4,51 еВ. Випромінювання люмінесценції спрямовується на вхідну щілину монохроматора і реєструється детектором. Керування експериментом здійснюється персональним комп'ютером з вбудованим програмним забезпеченням. Спектрофлюорофотометр “Shimadzu RF-6000” має високу чутливість та широкий спектральний діапазон. Він дозволяє досліджувати процеси флуоресценції, біоломінесценції, хемілюмінесценції та електролюмінесценції зразків у різних агрегатних станах і модифікаціях: рідин, порошків, пластин, плівок.

Вибір довжин хвиль збудження люмінесценції λ_{ext} пов'язаний з енергіями зв'язків у молекулі (див. таблицю) та обумовлений її структурою (див. рис.1). Спочатку для вибору λ_{ext} вимірювали спектр люмінесценції зразка глюкози на довжині хвилі $\lambda_{ext} = 275 \pm 2,5$ нм, яка зумовлена спектральним інтервалом пропускання і детектування сигналу для вибраної ширини щілини. Максимум випромінювання у спектрі люмінесценції знаходить-

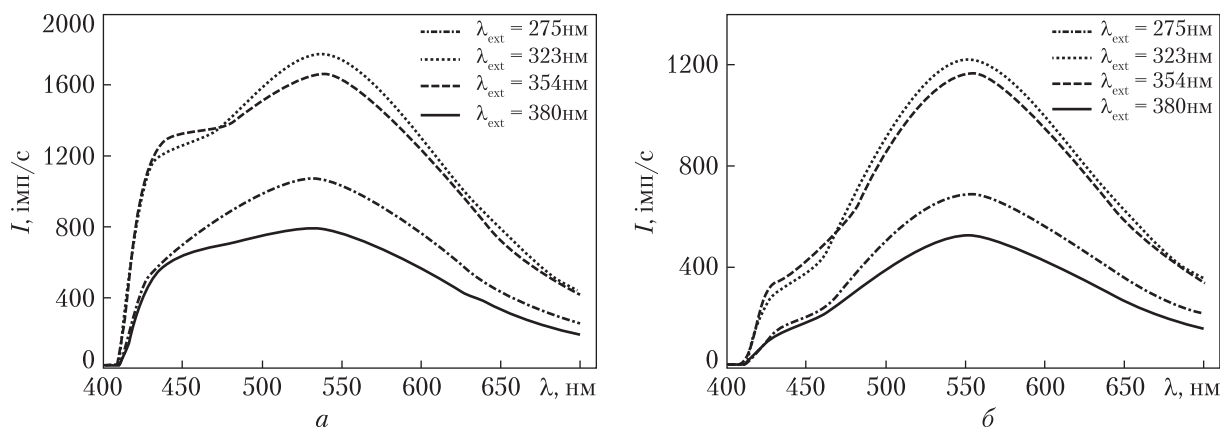


Рис. 3. Спектри фотолюмінесценції порошкоподібних глюкози (а) та фруктози (б)

ся при $\lambda = 535$ нм. На рис. 2 представлено функцію збудження люмінесценції молекули глюкози для довжини хвилі $\lambda = 535$ нм в інтервалі 240–400 нм. Аналіз цієї кривої дозволив вибрати довжини хвиль збудження люмінесценції – 275, 323, 354 та 380 нм (див. стрілки на рис.2), зумовлений величинами енергії зв'язку [9] двоатомних фрагментів як у молекулах глюкози, так і фруктози (див. рис. 1), які наведені в таблиці.

Результати та їх обговорення. Для встановлених довжин хвиль проведено вимірювання спектрів фотолюмінесценції порошкоподібних зразків глюкози та фруктози у спектральній області $\lambda = 400 \div 700$ нм. Результати наведені на рис. 3. Як видно з рисунка, для обох зразків спектри мають два максимуми – більш інтенсивний довгохвильовий ($\lambda \sim 550$ нм) і менш інтенсивний короткохвильовий ($\lambda \sim 440$ нм). Положення короткохвильового максимуму збігаються у спектрах глюкози і фруктози, однак у випадку глюкози він більш інтенсивний і чітко виражений. Імовірно поява цього максимуму в спектрах люмінесценції зумовлена процесами збудження ОН-групи, адже у складі обох речовин їх однакова кількість – по п'ять (див. рис.1). Що стосується інтенсивності випромінювання, то квантовий вихід люмінесценції у випадку глюкози на 35 % більший, ніж для фруктози (див. рис. 3).

Серед вибраних нами довжин хвиль збудження люмінесценції найбільша інтенсивність випромінювання і для глюкози, і для фруктози спостерігається при збудженні фотонами з $\lambda_{\text{ext}} = 323 \pm 2,5$ нм та $\lambda_{\text{ext}} = 354 \pm 2,5$ нм. У першу чергу це пов'язано з більшою кількістю збуджуваних люмінесценцію фотонів (див. рис. 2).

Положення довгохвильового максимуму люмінесценції для цих молекул різняться. Для глюкози максимум розташований при $\lambda = 535 \div 537$ нм, тоді як у спектрах фруктози він зсунутий в область більших довжин хвиль $\lambda = 551 \div 553$ нм.

Звертає на себе увагу наявність відмінностей у спектрах глюкози та фруктози щодо положення довгохвильового максимуму, яке залежить від довжини хвилі світла (енергії фотонів), що збуджує люмінесценцію.

При збудженні фотонами з довжиною хвилі 380 нм (тобто фотонами з найменшою енергією) спостерігається найбільш короткохвильове (з найбільшою енергією фотонів) положення максимуму – 522 нм для глюкози і 550 нм – для фруктози. Збільшення енергії збуджуваних фотонів призводить до зміщення максимуму в довгохвильову область

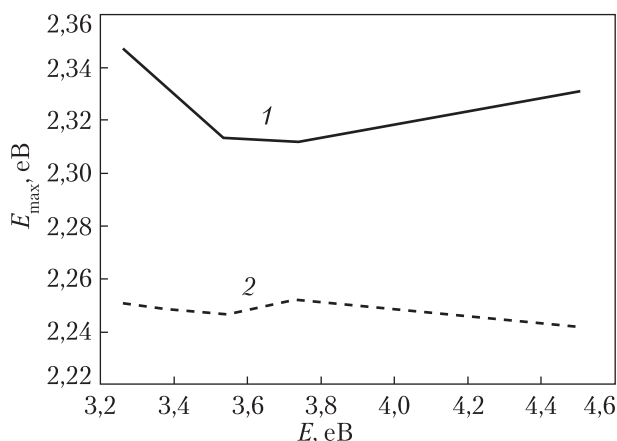


Рис. 4. Залежність енергетичного положення максимуму люмінесценції від енергії збуджуючих фотонів: 1 – глюкоза; 2 – фруктоза

Енергетичну залежність положення цього максимуму люмінесценції для досліджуваних молекул ілюструє рис. 4. Видно, що енергетичне положення довгохвильового максимуму люмінесценції для глюкози і фруктози залежить від енергії збуджуючих фотонів. Ці залежності істотно різняться, а саме: для молекули глюкози випромінювання відбувається з більшою енергією фотонів. Скоріш за все це зумовлено відмінностями структурної будови глюкози і фруктози (див. 3D-структурні формули глюкози та фруктози на рис. 1), зокрема положенням карбонільної групи C=O і більш «компактним» розташуванням атомів вуглецю в молекулі глюкози.

Висновки. У спектральній області 400–700 нм досліджено спектри фотолюмінесценції порошкоподібних зразків глюкози та фруктози при їх збудженні фотонами з різною енергією. Встановлено, що квантовий вихід люмінесценції у глюкози на 35 % більший, ніж у фруктози. Виявлено відмінності у спектрах люмінесценції глюкози і фруктози як у інтенсивності випромінювання, так і у формі спектрів. Їх аналіз показує, що різниця у структурній будові молекул глюкози і фруктози істотно впливає на їх люмінесцентні властивості.

Автори висловлюють подяку працівникам Українсько-угорського навчально-наукового інституту ДВНЗ “Ужгородський національний університет” Ш.Б. Молнару та О.О. Шпеніку за надану можливість проведення досліджень на спектрофлюорофотометрі “Shimadzu RF-6000”. Особлива подяка Є.Ю. Реметі за допомогу і корисні дискусії.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Завілопуло А.Н., Чипев Ф.Ф., Шпенік О.Б. Ионизация молекул азота, кислорода, воды и двуокиси углерода электронным ударом вблизи порога. *Журн. техн. физики*. 2005. **75**, № 4. С. 19–24.
2. Завілопуло А.Н., Булгакова А.И. *Письма в Журнал техн. физики*. 2019. **45**, вып. 24. С. 36–42. <https://doi.org/10.1134/S1063785019120290>
3. Zavilopulo A.N., Shpenik O.B., Mylymko A.N., Shpenik V.Yu. *Int. J. Mass Spectrometry*. 2019. **441**. P. 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2019.03.008>
4. Эрдеви Н.М., Булгакова А.И., Шпенік О.Б., Завілопуло А.Н. *Письма в Журн. техн. физики*. 2020. **46**, вып. 16. С.35–38. <https://doi.org/10.21883/PJTf.2020.16.49852.18287>

5. Shpenik O B, Maslyuk V T, Zavilopulo A N, Erdevdi N M, Bulhakova A I and Megela I G. Electron impact excitation of glutamine molecules irradiated with an M-30 microtron with an energy of 11.5 MeV. *J. Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*. 2021. **54**. 145201 (10pp). <https://doi.org/10.1088/1361-6455/ac1360>
6. Бартон Д., Оллис У.Д. Общая органическая химия. Москва: Химия, 1986. 736 с.
7. Шпенник О.Б., Завілопуло А.Н., Агафонова А.С., Романова Л.Г. Мас-спектрометричні дослідження молекули глюкози. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2008. № 5. С. 96–101.
8. Shimadzu Spectrofluorophotometer RF-6000. Instruction Manual. 86. Shimadzu Corporation. 2015.
9. Радциг А.А., Смирнов Б.М. Справочник по атомной и молекулярной физике. Москва: Атомиздат. 1980. 240 с.

Надійшло до редакції 11.11.2021

REFERENCES

1. Zavilopulo, A. N., Chipev, F. F. & Shpenik, O. B. (2005). Ionization of nitrogen, oxygen, water, and carbon dioxide molecules by near-threshold electron impact. *Techn. Physics*. 50, pp. 402–407. <https://doi.org/10.1134/1.1901776>
2. Zavilopulo, A. N. & Bulhakova, A. I. (2019). Mass Spectrometry of Glutamic Acid and Glutamine in the Gas Phase. *Technical Physics Letters*, 45, pp. 1252-1257. <https://doi.org/10.1134/S1063785019120290>
3. Zavilopulo, A. N., Shpenik, O. B., Mylymko, A. N. & Shpenik, V. Yu. (2019). *Int. J. Mass Spectrometry*, 441, pp. 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2019.03.008>
4. Erdevdi, N. M., Bulgakova, A. I., Shpenik, O. B. & Zavilopulo, A. N. (2020). *Technical Physics Letters*, 46(8), pp. 815-818. <https://doi.org/10.1134/S1063785020080209>
5. Shpenik, O. B., Maslyuk, V. T., Zavilopulo, A. N., Erdevdi, N. M., Bulhakova, A. I. & Megela, I. G. (2021). Electron impact excitation of glutamine molecules irradiated with an M-30 microtron with an energy of 11.5 MeV. *J. Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 54, 145201 (10pp). <https://doi.org/10.1088/1361-6455/ac1360>
6. Barton, D. & Ollis, W. D. (1986). *Comprehensive organic chemistry*. Moscow: Chemistry (in Russian).
7. Shpenik, O. B., Zavilopulo, A. N., Agafonova, A. S. & Romanova, L. G. (2008). Mass spectrometry dosage of glucose molecules. *Dopov. Nac. acad. nauk Ukr.*, No. 5, pp. 96-101 (in Ukrainian).
8. Shimadzu Spectrofluorophotometer RF-6000. Instruction Manual. Shimadzu Corporation. 86. (2015)
9. Radtsig, A. A. & Smirnov, B. M. (1980). *Handbook of Atomic and Molecular Physics*. Moscow: Atomizdat (in Russian).

Received 11.11.2021

Yu.A. Bandurin, <https://orcid.org/0000-0002-8047-1034>

T.Yu. Popik, <https://orcid.org/0000-0003-0597-8502>

A.N. Zavilopulo, <https://orcid.org/0000-0001-8334-2804>

Institute of Electronic Physics of the NAS of Ukraine, Uzhhorod

Email: bandurin_unc@ukr.net

INTERACTION OF PHOTONS WITH MOLECULES OF GLUCOSE AND FRUCTOSE

The luminescence spectra of glucose and fructose molecules in the spectral region $\lambda = 400\text{--}700$ nm at different excitation energies are studied using a Shimadzu RF-6000 spectrofluorophotometer. The source of photons that excite the luminescence of the studied molecules in the spectral interval $250 \div 400$ nm was a xenon lamp. The samples were irradiated by photons with the following wavelengths: $\lambda_{\text{ext}} = 275, 323, 354, \text{ and } 380$ nm. The energies of photons with these wavelengths are close to the binding energies of the corresponding diatomic fragments of glucose and fructose molecules. For the first time, differences were found both in the quantum yield of luminescence of these molecules and in the positions of the radiation maxima. The analysis of these differences is carried out, and it is shown that the difference in the structures of glucose and fructose molecules significantly affects their luminescent properties.

Keywords: monosaccharides, D-glucose, luminescence spectrum, photon energy, binding energy.