

УДК 547.565:544.421:544.43

АКТИВНОСТЬ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВОДОРОДНЫХ КОМПЛЕКСОВ КВЕРЦЕТИНА С ГЛЮКОЗОЙ В РЕАКЦИЯХ С ПЕРОКСИРАДИКАЛАМИ ХЛОПКОВОГО МАСЛА

© *Н.И. Белая**, *А.В. Белый*, *Г.А. Тихонова*, *Я.С. Удалов*

*Донецкий национальный университет, ул. Университетская, 24, Донецк,
283001 (Украина), e-mail: nat.iv.belaya@gmail.com*

Установлено наличие выраженного синергического эффекта бинарной композиции кверцетин–глюкоза в реакции с пероксильными радикалами, генерированными в процессе авто- и инициированного окисления хлопкового масла. Наиболее высокую антирадикальную активность проявили синергические композиции в соотношении 60 : 40%. Установленный синергизм относится к типу, когда при взаимодействии реагентов образуется продукт, более эффективно взаимодействующий с пероксирадикалами, чем исходные индивидуальные вещества. Такими продуктами могут быть межмолекулярные комплексы кверцетина и глюкозы с водородной связью, что подтверждено методом ЯМР-спектроскопии. Методом DFT показано, что наиболее стабильным является донорный Н-комплекс, где кверцетин выступает в качестве донора водорода. Количественная мера электронодонорных свойств Н-комплексов – потенциал ионизации – рассчитывался в газовой фазе. Потенциал ионизации донорного комплекса меньше, а значит, его восстанавливающая способность в реакции с радикалами выше, чем у мономерного антиоксиданта. Этим можно объяснить наличие максимального синергического эффекта в смеси кверцетин–глюкоза в соотношении 60 : 40%, когда, вероятно, доля донорных Н-комплексов в реакционной смеси максимальна. Полученные результаты позволяют проводить целенаправленный поиск эффективных антиоксидантных синергических композиций флавоноид–углевод в составе растительных экстрактов.

Ключевые слова: кверцетин, глюкоза, радикал, антиоксидант, синергизм.

Введение

Флавоноиды как вторичные метаболиты растений имеют широкий спектр биологического действия, в частности выраженную антиоксидантную активность [1–4]. Расширить область их применения как антиоксидантов (АО) можно путем совместного использования с углеводами как основными компонентами пищи, принимающими участие в процессе жизнедеятельности живых организмов [1, 2].

Известно [5–7], что в растительных тканях сахара могут формировать с флавоноидами и фенолкарбонными кислотами межмолекулярные комплексы с водородной связью, образуя так называемые фенолассоциированные гликозиды, способные подавлять окислительные реакции с участием свободных радикалов. Такое комплексообразование часто сопровождается возрастанием донорно-акцепторных и кислотно-основных свойств по сравнению с мономерными формами. Указанные изменения вызывают существенное различие в реакционной способности между комплексами и их образующими мономерами.

В настоящей работе экспериментально изучена реакционная способность бинарных композиций кверце-

тина с глюкозой в реакции с пероксирадикалами хлопкового масла и рассчитаны термодинамические параметры реакции образования межмолекулярных водородных комплексов в исследуемой смеси.

Экспериментальная часть

В работе без предварительной очистки использовали флавоноид – кверцетин (FlavOH), моносахарид – D-глюкоза (Sacch) (производства

Белая Наталья Ивановна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры физической химии, e-mail: nat.iv.belaya@gmail.com

Белый Александр Владимирович – кандидат химических наук, доцент, декан химического факультета, e-mail: a.v.belyj@gmail.com

Тихонова Галина Анатольевна – младший научный сотрудник НИЧ кафедры физической химии, e-mail: tixonovagala@ua.ru

Удалов Ярослав Сергеевич – бакалавр, e-mail: yarikzbest@mail.ru

* Автор, с которым следует вести переписку.

Sigma-Aldrich (США)). Пероксильные радикалы (ROO^\bullet) генерировались в процессе авто- и инициированного окисления органического субстрата – пищевого рафинированного хлопкового масла (ХМ) (производства ООО Абдулахад (Таджикистан)), очищенного от токсичного пигмента госсипола, с содержанием природных антиоксидантов – токоферолов до 81 мг на 100 г масла [8].

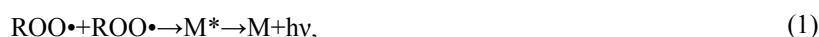
Автоокисление проводилось при комнатной температуре, свободном доступе кислорода воздуха, в тонком слое масла, толщина которого оставалась постоянной и не превышала 0.4 см. Степень окисленности масла характеризовалась перекисным числом (ПЧ), концентрацию пероксидов определяли методом йодометрии [9]. Кверцетин с глюкозой растворялись в диметилсульфоксиде, а затем аликвота этого раствора (0.5 мл) смешивалась с 50 мл ХМ. Суммарная концентрация смеси, равная $5 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$, подбирались таким образом, чтобы ПЧ=1% I_2 достигалось не более чем за 3 месяца для наиболее эффективной синергической композиции.

Инициированное окисление хлопкового масла в присутствии исследуемых веществ изучалось методом хемиллюминесценции (ХЛ) [10]. Синергические композиции растворялись в диметилсульфоксиде, а затем аликвота этого раствора (0.1 мл) вводилась в смесь (4.9 мл), содержащую ХМ : бензол (1 : 1). Суммарная концентрация кверцетина с глюкозой, равная $2 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$, подбирались таким образом, чтобы период индукции окисления масла с наиболее эффективной синергической композицией не превышал 1 ч. Окисляющаяся смесь помещалась в термостатированную кювету хемиллюминометра и барботировалась воздухом для ее насыщения кислородом и перемешивания. Скорость подачи кислорода воздуха в реакционную смесь составляла 0.6–0.8 мл \cdot с $^{-1}$, что не влияло на интенсивность свечения и соответствовало кинетической области протекания реакции. Температура проведения эксперимента $T=343 \pm 2$ К соответствовала температуре, при которой используемый инициатор – 2,2'-азодиизобутиронитрил (AIBN) (производство Merck (Германия)) распадается на радикалы с постоянной скоростью. Скорость инициирования пероксирадикалов масла ROO^\bullet рассчитывалась по реперному ингибитору – ионулу [10]. Измерения проводили с помощью хемиллюминесцентной установки (фотоумножитель ФЭУ-38), принципиальная схема которой описана в работе [10, 11], с цифровой обработкой сигнала посредством АЦП (производство LCARD (Россия)). Активатор свечения – 9,10-дибромантрацен (DBA) (производство Merck (Германия)).

Процесс комплексообразования между кверцетином и глюкозой исследовался методом ЯМР-спектроскопии на спектрометре Bruker Avance-II-400 (производство Bruker (Германия)) с рабочей частотой 400 МГц при $T=298$ К. Спектры ЯМР ^1H регистрировали в CCl_4 : DMCO-d_6 (90 об.% : 10 об.%). Добавка DMCO-d_6 способствовала повышению растворимости реагентов в композиции кверцетин-глюкоза. Для снижения процесса самоассоциации кверцетина его концентрация (0.005 моль \cdot л $^{-1}$) в смеси была значительно меньше глюкозы (0.01 – 0.02 моль \cdot л $^{-1}$) и поддерживалась постоянной.

Обсуждение результатов

Согласно классическим представлениям метода ХЛ [10–12], в реакции рекомбинации пероксирадикалов (ROO^\bullet), генерируемых при окислении органических субстратов (RH) в присутствии инициаторов (в данной работе AIBN), может возникать ХЛ:



где M^* – электронно-возбужденное состояние карбонильного соединения; $h\nu$ – квант света (хемиллюминесценция).

Если считать, что ХЛ (I_0) возбуждается лишь в реакции (1) рекомбинации ROO^\bullet , то интенсивность ХЛ (I_0) должна быть пропорциональна квадрату концентрации перекисных радикалов ($[\text{ROO}^\bullet]^2$). Наличие на ХЛ-кривой ярко выраженного периода индукции окисления (τ) ХМ (рис. 1) связано с присутствием в нем природных антиоксидантов – токоферолов [13, 8]. Величину τ определяли как время полувосстановления ХЛ, когда I (интенсивность ХЛ в присутствии ингибирующей добавки) становится равной половине I_0 (интенсивность ХЛ без АО) [14].

В присутствии кверцетина как известного акцептора ROO^\bullet [15, 16] ХЛ подавляется в течение более продолжительного времени и период индукции (τ) закономерно возрастает за счет реакции:



Однако в периоде τ величина ХЛ не ослабляется до нуля. Это, вероятно, связано с возбуждением ХЛ в каких-либо нерадикальных (межмолекулярных) реакциях, на которые перехватчик радикалов FlavOH не влияет. Добавка глюкозы в реакцию вообще не изменяет период индукции, но в смеси с кверцетином она увеличивает его значение, проявляя тем самым функции синергиста.

По значению периода индукции окисления ХМ оценивали синергический эффект смеси по формуле

$$SE = ((\tau_{\text{mix}} - \tau_{\text{add}}) / \tau_{\text{add}}) = (\Delta\tau / \tau_{\text{add}}) \cdot 100\%, \quad (3)$$

где $\tau_{\text{mix}} = \tau_{\text{mix}} - \tau_{\text{oil}}$ – период индукции инициированного окисления ХМ в присутствии смеси кверцетин–глюкоза; $\tau_{\text{add}} = \tau_{\text{Flav-OH}} + \tau_{\text{Sacch}}$ – период индукции инициированного окисления ХМ в предположении, что действие смеси аддитивно; $\tau_{\text{Flav-OH}} = \tau_{\text{Flav-OH}} - \tau_{\text{oil}}$ и $\tau_{\text{Sacch}} = \tau_{\text{Sacch}} - \tau_{\text{oil}}$ – период индукции инициированного окисления ХМ в присутствии кверцетина и глюкозы соответственно; τ_{oil} – период индукции инициированного окисления ХМ.

Анализ зависимости SE от состава смеси показал (табл. 1), что рост концентрации кверцетина в смеси приводит к возрастанию величины синергического эффекта, максимальное синергическое действие наблюдается при соотношении FlavOH : Sacch 60 к 40%.

Эти же композиции вводили в систему при автоокислении ХМ кислородом воздуха при комнатной температуре. За кинетикой реакции следили по накоплению ПЧ в % I_2 (рис. 2).

За период индукции принимали время, в течение которого ПЧ достигает значения 1% I_2 . Величину SE рассчитывали по аналогии с уравнением (3). Максимальный синергический эффект, как и в режиме инициированного окисления, оказался достаточно большим и составил порядка 300% (табл. 1).

Установленный синергизм относится к типу, когда при взаимодействии реагентов образуется продукт, более эффективно взаимодействующий с пероксирадикалами, чем исходные индивидуальные вещества. Такими продуктами могут быть межмолекулярные комплексы кверцетина и глюкозы с водородной связью (НВ), что подтверждено при изучении гидротропных свойств глюкозы в реакции с флавоноидами [17]. В растворе кверцетин переходит в таутомерную дикетоформу. Если между С=О группой дикетона и О-Н группой глюкозы возникает НВ, то образуются акцепторные комплексы (НВА-комплекс). Если же донором водородной связи выступает О-Н группа кверцетина, то образуются донорные комплексы (НВД-комплекс).

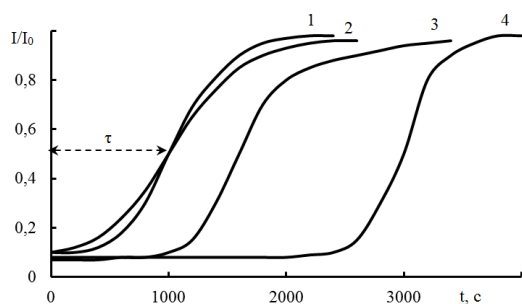


Рис. 1. Изменение относительной интенсивности хемилюминесценции (I/I_0) при инициированном окислении ХМ : бензол (1 : 1): 1 – без добавок; 2 – в присутствии D-глюкозы (40%, $C=0.8 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$); 3 – кверцетина (60%, $C=1.2 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$); 4 – смеси кверцетин – D-глюкоза 60 : 40% (суммарная концентрация смеси $2 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$). $[AIBN]=2 \cdot 10^{-2}$ моль \cdot л $^{-1}$, $[DBA]=2 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$. $T=343 \pm 2$ К

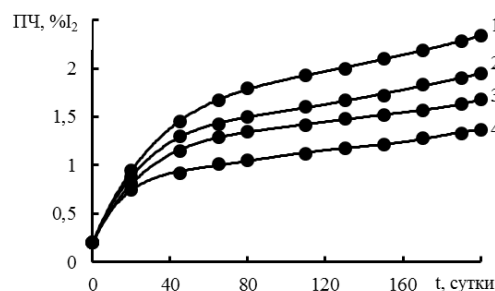


Рис. 2. Кинетика накопления ПЧ в процессе автоокисления хлопкового масла при $T_{\text{ком}}$): 1 – без добавок; 2 – в присутствии глюкозы (40%, $C=2 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$); 3 – кверцетина (60%, $C=3 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$); 4 – смеси кверцетин–глюкоза (60 : 40%) (суммарная концентрация смеси $5 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$)

Таблица 1. Величины синергического эффекта (SE) бинарных композиций кверцетин–глюкоза в реакции с пероксирадикалами (ROO[•]), генерируемыми при инициированном и автоокислении ХМ

Композиция FlavOH : Sacch	SE, % (ROO [•] при инициированном окислении)	SE, % (ROO [•] при автоокислении)
0 : 100	0	0
20 : 80	183	15
40 : 60	170	91
50 : 50	200	290
60 : 40	225	310
80 : 20	67	21
100 : 0	0	0

Данное предположение проверялось квантово-химическим DFT-методом с применением гибридного функционала B3LYP (в базисном наборе 6-311+G^{*}), который хорошо зарекомендовал себя при исследовании природных фенольных соединений [18, 19]. Расчеты проводились с использованием программного пакета Gaussian 09 с полной оптимизацией геометрии реагентов в газовой фазе (P=1 атм., T=298 К). Термодинамические параметры реакции (4) образования Н-комплексов рассчитывались по формулам

$$\Delta H_f = H_{\text{Н-комплекс}} - (H_{\text{FlavOH}} + H_{\text{Sacch}}),$$

$$\Delta G_f = G_{\text{Н-комплекс}} - (G_{\text{FlavOH}} + G_{\text{Sacch}}),$$

$$\Delta S_f = S_{\text{Н-комплекс}} - (S_{\text{FlavOH}} + S_{\text{Sacch}}),$$

где ΔH_f , ΔG_f , ΔS_f – изменение энтальпии, энергии Гиббса и энтропии реакции (4); $H_{\text{Н-комплекс}}$, $G_{\text{Н-комплекс}}$, $S_{\text{Н-комплекс}}$ – полная энтальпия, энергия Гиббса и энтропия Н-комплекса; H_{FlavOH} , G_{FlavOH} , S_{FlavOH} – полная энтальпия, энергия Гиббса и энтропия молекулы кверцетина; H_{Sacch} , G_{Sacch} , S_{Sacch} – полная энтальпия, энергия Гиббса и энтропия молекулы глюкозы. Оценивая указанные термодинамические параметры, мы учитывали энергии нулевых колебаний участников реакции и вводили соответствующие температурные поправки.

Для исследования были выбраны два типа наиболее устойчивых межмолекулярных комплексов с НВ. На рисунке 3 приведены оптимизированные модели донорных и акцепторных комплексов.

По ряду признаков можно говорить о наличии в них межмолекулярной НВ (табл. 2):

- связь Н...О значительно короче суммы ван-дер-ваальсовых радиусов Н (0.12 Å) и О (1.4 Å), что является одним из критериев, указывающих на образование сильных межмолекулярных водородных связей;
- водородная связь в комплексе увеличивает длину связи О–Н по сравнению с мономером;
- угол водородной связи стремится к 180°;
- энтальпия образования комплексов составляет более 15 кДж·моль⁻¹, что характерно для сильных водородных связей.

Согласно литературным данным [20], перечисленные выше параметры характерны для комплексов с водородной связью.

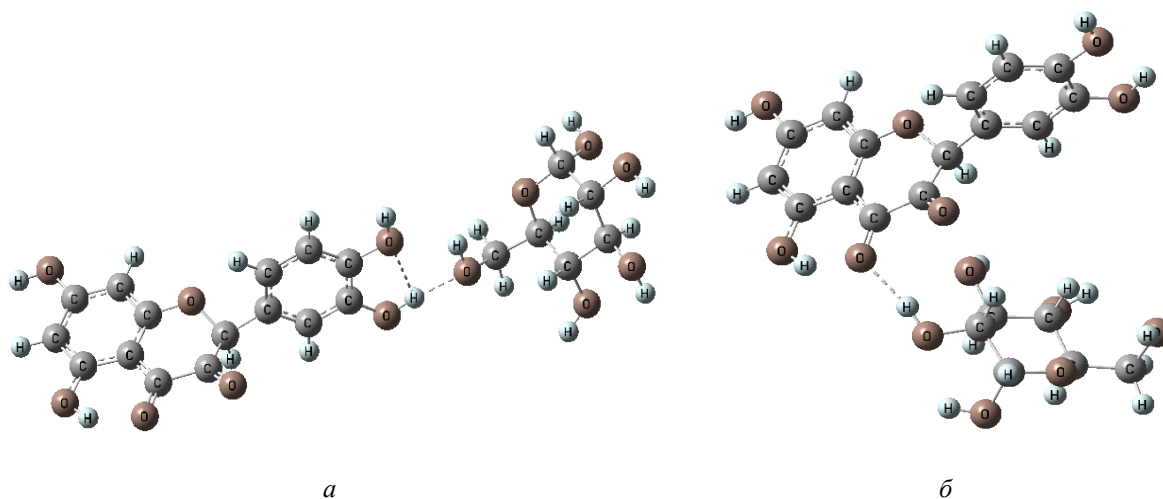


Рис. 3. Структуры межмолекулярных комплексов с водородной связью кверцетина с глюкозой донорного (а) и акцепторного (б) типов. B3LYP/6-311+G^{*}

Таблица 2. Избранные параметры геометрического и электронного строения Н-комплексов кверцетин-глюкоза в газе, а также расчетные термодинамические параметры реакции (4) образования комплексов. B3LYP/6-311+G(d)

Н-комплекс	$r(\text{O}-\text{H})$ (в молекуле донора)	$r(\text{O}-\text{H})$	$r(\text{H}\cdots\text{O})$	$\alpha(\text{O}-\text{H}\cdots\text{O})$	ΔH_r , кДж·моль ⁻¹	ΔG_r , кДж·моль ⁻¹	ΔS_r , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	P_{FlavOH} , кДж·моль ⁻¹	$P_{\text{Н-комплекс}}$, кДж·моль ⁻¹
НВД-комплекс	0.964	0.981	1.768	175	-35	9	-147	743	698
НВА-комплекс	0.967	0.973	1.890	168	-23	17	-136	743	744

Примечание. 1) межатомные расстояния r выражены в Å; 2) угол α в градусах.

Наиболее стабильным является НВД-комплекс, где кверцетин выступает в качестве донора водорода. Более прочная водородная связь образуется, когда Н одновременно связан с двумя О, образуя внутри- и межмолекулярную НВ (рис. 3а). Это характерно для более стабильного НВД-комплекса, в котором и длина, и угол водородной связи больше, чем в акцепторном НВА-комплексе. Этот вывод подтверждается термодинамическими параметрами реакции образования указанных водородных комплексов. Видно (табл. 2), что образование комплексов сопровождается понижением как энтальпий, так и энтропий. Вклад энтропийных членов в свободные энергии Гиббса является преобладающим, что приводит к их положительным величинам.

Из значений ΔG следует, что донорный комплекс является более устойчивым, чем НВА-комплекс, что подтверждается многочисленными литературными данными [21, 22], согласно которым водородные комплексы с участием фенольного соединения как донора Н имеют более низкие потенциалы ионизации, чем исходные компоненты.

Количественной мерой электронодонорных свойств Н-комплексов является потенциал ионизации, рассчитанный в газовой фазе. Первые адиабатические потенциалы ионизации соединений вычислялись как разница между энтальпиями катион-радикалов в их основном состоянии и электронейтральных частиц:

$$P_{\text{Н-комплекс}} = H_{\text{Н-комплекс}}^{\bullet+} - H_{\text{Н-комплекс}},$$

$$P_{\text{FlavOH}} = H_{\text{FlavOH}}^{\bullet+} - H_{\text{FlavOH}},$$

где $P_{\text{Н-комплекс}}$, P_{FlavOH} – адиабатические потенциалы ионизации Н-комплексов кверцетин-глюкоза и молекулы кверцетина; $H_{\text{Н-комплекс}}^{\bullet+}$, $H_{\text{FlavOH}}^{\bullet+}$ – полные энтальпии катион-радикала Н-комплексов кверцетин-глюкоза и молекулы кверцетина.

Как следует из приведенных данных (табл. 2), потенциал ионизации донорного комплекса меньше, а значит, его восстанавливающая способность в реакции с радикалами выше, чем у мономерных молекул. Этим можно объяснить наличие максимального синергического эффекта в смеси кверцетин-глюкоза в соотношении 60 : 40%, когда, вероятно, доля НВД-комплексов в реакционной смеси максимальна.

Наличие водородных комплексов было подтверждено экспериментально методом ЯМР-спектроскопии. При сравнении спектров индивидуальных веществ видно, что в диапазоне 7.88–12.28 м.д. находятся сигналы протонов гидроксигрупп флавоноида (рис. 4а), а для глюкозы они практически все расположены в области меньших химических сдвигов (рис. 4б). Добавка моносахарида к кверцетину приводит к смещению пиков флавоноида в более слабое поле (рис. 4в), что характерно для О-Н групп, связанных водородной связью [23]. В области 8.49–9.28 м.д. появляются сигналы, которые могут принадлежать протонам О-Н групп глюкозы, но со сдвигом также в слабое поле по сравнению со спектром индивидуального вещества. С ростом концентрации смеси часть пиков смещается в сторону больших химических сдвигов, величина смещения достигает 2 м.д. (рис. 4 в, г), что является характерным признаком образования межмолекулярной водородной связи [23]. В растворе, по-видимому, могут образовываться водородные комплексы кверцетин-глюкоза как донорного, так и акцепторного типа относительно флавоноида.

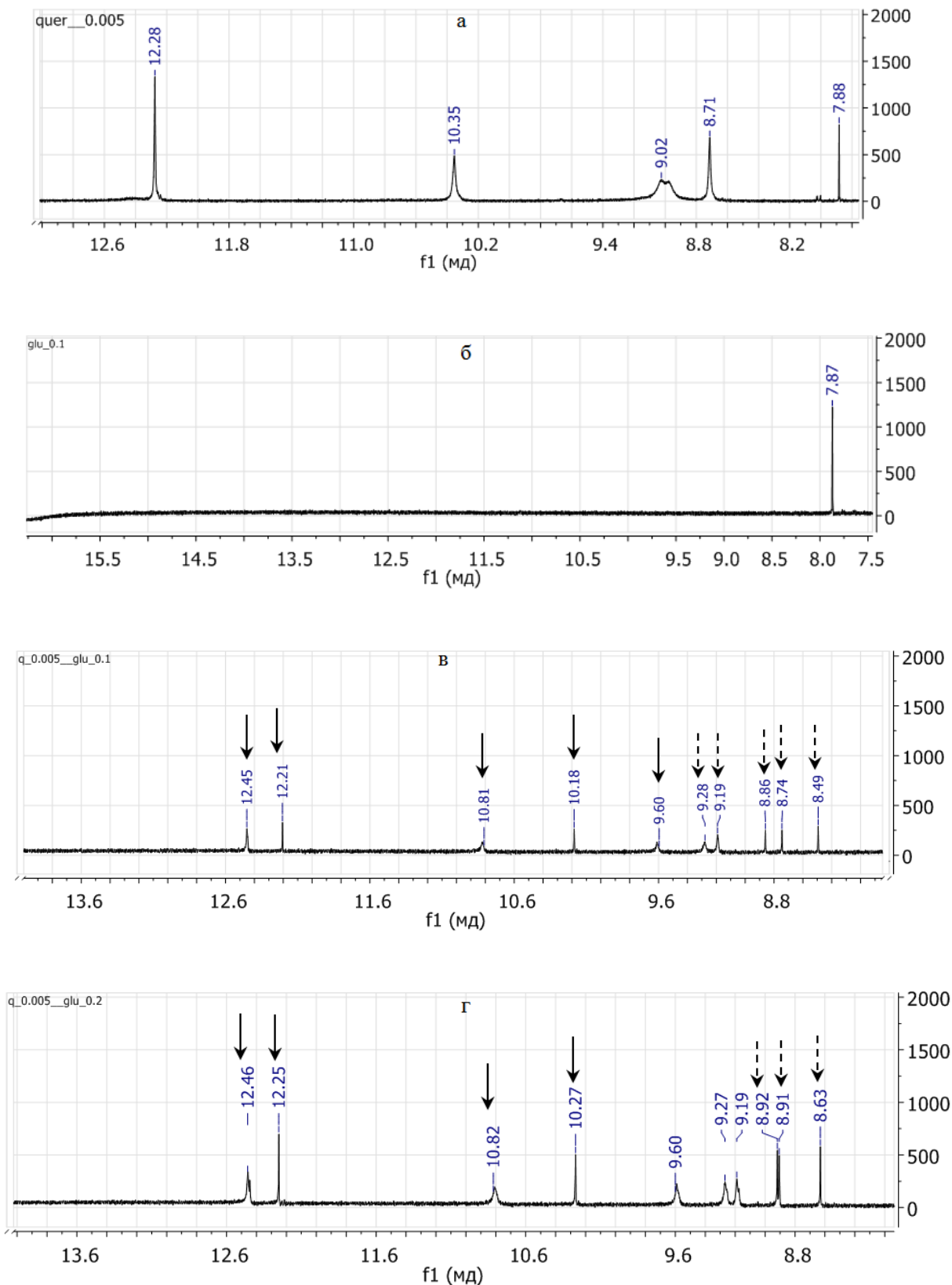


Рис. 4. ^1H ЯМР – спектры кверцетина (а) ($C=0.005$ моль·л $^{-1}$), глюкозы (б) ($C=0.1$ моль·л $^{-1}$) и их смеси: в – 0.005 моль·л $^{-1}$ кверцетина с 0.1 моль·л $^{-1}$ глюкозы; г – 0.005 моль·л $^{-1}$ кверцетина с 0.2 моль·л $^{-1}$ глюкозы. Растворитель – CCl_4 : ДМСО- d_6 (90 об.% : 10 об.%). $T=298$ К

Заключение

В реакции с пероксирадикалами хлопкового масла наиболее высокую антирадикальную активность проявили синергические композиции кверцетина с глюкозой в соотношении 60 : 40%. Максимальный синергический эффект составляет порядка 200–300% и определяется, по-видимому, способностью кверцетина и глюкозы образовывать межмолекулярные водородные комплексы с восстанавливающей способностью большей, чем у исходного флавоноида. Полученные результаты позволяют расширить поиск потенциально перспективных антиоксидантных синергических композиций флавоноид–сахар как в виде искусственных смесей, так и в составе растительных экстрактов.

Расчеты в рамках теории функционала плотности выполнены в Центре коллективного пользования «Высокопроизводительные вычисления» Южного федерального университета. Авторы выражают признательность заведующему кафедрой физической и коллоидной химии имени проф. В.А. Когана Южного федерального университета, профессору И.Н. Щербакوفу за оказанную помощь при квантово-химических расчетах.

Список литературы

1. Костюк В.А. Биорадикалы и биоантиоксиданты: монография. Минск, 2004. 179 с.
2. Vermerris W. Phenolic Compound Biochemistry. Dodrecht, 2006. 275 p.
3. Zheng Y.Z., Deng G., Guo R., Chen D.F., Fu Z.M. Substituent effects on the radical scavenging activity of isoflavonoid // Int. J. Mol. Sci. 2019. Vol. 20. N2. Pp. 1–11. DOI: 10.3390/ijms20020397.
4. Son N.T., Mai Thanh D.T., Van Trang N. Flavone norartocarpetin and isoflavone 2'-hydroxygenistein: A spectroscopic study for structure, electronic property and antioxidant potential using DFT (Density functional theory) // J. Mol. Struct. 2019. Vol. 1193. Pp. 76–88. DOI: 10.1016/j.molstruc.2019.05.016.
5. Wang J., Hu S., Nie S., Yu Q., Xie M. Reviews on Mechanisms of In Vitro Antioxidant Activity of Polysaccharides // Oxidative Medicine and Cellular Longevity. 2016. Vol. 64. Pp. 1–13. DOI: 10.1155/2016/5692852.
6. Thondre P.S., Ryan L., Henry C.J.K. Barley β -glucan extracts as rich sources of polyphenols and antioxidants // Food Chemistry. 2011. Vol. 126. N1. Pp. 72–77. DOI: 10.1016/j.foodchem.2010.10.074.
7. Siu K.C., Chen X., Wu J.Y. Constituents actually responsible for the antioxidant activities of crude polysaccharides isolated from mushrooms // Journal of Functional Foods. 2014. Vol. 11. Pp. 548–556. DOI: 10.1016/j.jff.2014.08.012.
8. Рогов И.А. Химия пищи. М.: КолосС, 2007. 853 с.
9. Kaleem A., Aziz S., Iqtedar M., Abdullah R., Aftab M., Rashid F., Shakoori F.R., Naz R. Investigating changes and effect of peroxide values in cooking oils subject to light and heat // FUUAST J. Biol. 2015. Vol. 5. N2. Pp. 191–196.
10. Шляпинтох В.Я., Карпунин О.Н., Постников Л.М., Захаров И.П., Вичутинский А.А., Цепалов В.Ф. Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов. М., 1966. 300 с.
11. Беляков В.А., Васильев Р.Ф., Федорова Г.Ф. Кинетика окси-хемилюминесценции и ее использование для анализа антиоксидантов // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45. №3. С. 355–362.
12. Вепринцев Т.Л., Наумов В.В., Трофимов А.В. Особенности термической хемилюминесценции 2,2'-азодиизо-бутиронитрила // Бултеровские сообщения. 2011. Т. 25. №5. С. 96–100.
13. Arslan F.N., Sapci A.N., Duru F., Kara H. A study on monitoring of frying performance and oxidative stability of cottonseed and palm oil blends in comparison with original oils // Internat. J. Food Prop. 2017. Vol. 20. N3. Pp. 704–717. DOI: 10.1080/10942912.2016.1177544.
14. Васильев Р.Ф., Вепринцев Т.Л., Долматова Л.С., Наумов В.В., Трофимов А.В., Цаплев Ю.Б. Кинетика окси-хемилюминесценции этилбензола в присутствии антиоксидантов из тканей морского беспозвоночного Eupentacta fraudatrix. Оценка содержания и реакционной способности природных антиоксидантов // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55. №2. С. 157–162.
15. Zheng Y.-Z., Deng G., Liang Q., Chen D.-F., Guo R., Lai R.-C. Antioxidant activity of quercetin and its glucosides from propolis: a theoretical study // Sci. Reports. 2017. Vol. 7. Pp. 1–11. DOI: 10.1038/s41598-017-08024-8.
16. Marković Z.S., Dimitrić Marković J.M., Dolićanin Č.B. Mechanistic pathways for the reaction of quercetin with hydroperoxy radical // Theor. Chem. Acc. 2010. Vol. 127. Pp. 69–80. DOI: 10.1007/s00214-009-0706-x.
17. Pogodaeva N.N., Medvedeva S.A., Sukhov B.G., Larina L.I. Spectroscopic study of the reaction of a natural arabinogalactan polysaccharide with 3-hydroxyflavones in aqueous solutions // Chem. Nat. Comp. 2012. Vol. 48. N5. Pp. 723–727. DOI: 10.1007/s10600-012-0368-0.
18. Belaya N.I., Belyi A.V., Zarechnaya O.M., Scherbakov I.N., Doroshkevich V.S. Transition State Structure and Mechanism of the Reaction of Hydroxybenzenes with N-Centered Radical in Non-Ionizing Media // Russian Journal of General Chemistry. 2018. Vol. 88. N7. Pp. 1351–1362. DOI: 10.1134/S013434751807001X.
19. Weinberg D.R., Gagliardi C.J., Hull J.F., Murphy C.F., Kent C.A., Westlake B., Paul A., Ess D.H., McCafferty G.D., Meyer T.J. Proton-Coupled Electron Transfer // Chem Rev. 2007. Vol. 107. N11. Pp. 5004–5064. DOI: 10.1021/cr0500030.

20. Arunan E., Desiraju G.R., Klein R.A., Sadlej J., Scheiner S., Alkorta I., Clary D.C., Crabtree R.H., Dannenberg J.J., Hobza P., Kjaergaard H.G., Legon A.C., Mennucci B., Nesbitt D.J. Definition of the hydrogen bond (IUPAC Recommendations 2011) // *Pure Appl. Chem.* 2011. Vol. 83. N8. Pp. 1637–1641. DOI: 10.1351/PAC-REC-10-01-02.
21. Ahn D.-S., Jeon I.-S., Jang S.-H., Park S.-W., Lee S., Cheong W. Hydrogen Bonding in Aromatic Alcohol-Water Clusters: A Brief Review // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2003. Vol. 24. N6. Pp. 695–702. DOI: 10.5012/bkcs.2003.24.6.695.
22. Yamabe S., Yamazaki S. A DFT study of proton transfers for the reaction of phenol and hydroxyl radical leading to dihydroxybenzene and H₂O in the water cluster // *Int. J. Quantum Chem.* 2017. Vol. 118. N6. Pp. 1–14. DOI: 10.1002/qua.25510.
23. Дероу Э. *Современные методы ЯМР для химических исследований.* М., 1992. 403 с.

Поступила в редакцию 10 ноября 2019 г.

После переработки 26 марта 2020 г.

Принята к публикации 7 апреля 2020 г.

Для цитирования: Беляя Н.И., Белый А.В., Тихонова Г.А., Удалов Я.С. Активность межмолекулярных водородных комплексов кверцетина с глюкозой в реакциях с пероксирадикалами хлопкового масла // *Химия растительного сырья.* 2020. №3. С. 57–65. DOI: 10.14258/jcprm.2020036631.

*Belaya N.I.**, *Belyy A.V.*, *Tikhonova G.A.*, *Udalov Ya.S.* THE ACTIVITY OF INTERMOLECULAR HYDROGEN COMPLEXES OF QUERCETIN WITH GLUCOSE IN REACTIONS WITH COTTON OIL PEROXY RADICALS

Donetsk National University, ul. Universitetskaya, 24, Donetsk, 283001 (Ukraine), e-mail: nat.iv.belaya@gmail.com

The presence of a strong synergistic effect of the binary quercetin–glucose composition in the reaction with peroxy radicals generated during the auto- and initiated oxidation of cottonseed oil was established. The highest antiradical activity showed the synergistic compositions at a ratio of 60 : 40%. The established synergism refers to the type when products, formed during reaction, interacts with peroxy radicals more effectively than the original individual substances. Such products may be intermolecular hydrogen-bonded complexes of quercetin and glucose, the existence of such complexes confirmed by NMR spectroscopy. DFT method showed that the most stable is the donor H-complex, where quercetin acts as a hydrogen donor. A quantitative measure of the electron-donating properties of H complexes – the ionization potential – was calculated in the gas phase. The ionization potential of the donor complex is lower so its reducing ability in reaction with radicals is higher than that of the monomeric antioxidant. This can explain the presence of the maximum synergistic effect in the quercetin-glucose mixture at the ratio of 60 : 40%, when, probably, the proportion of donor H-complexes in the reaction mixture is maximum. Obtained results make it possible to carry out a targeted search for effective antioxidant synergistic flavonoid–carbohydrate compositions in plant extracts.

Keywords: quercetin, glucose, radical, antioxidant, synergism.

* Corresponding author.

References

1. Kostyuk V.A. *Bioradikaly i bioantioksidanty: monografiya*. [Bioradicals and bioantioxidants: monograph]. Minsk, 2004, 179 p. (in Russ.).
2. Vermeris W. *Phenolic Compound Biochemistry*, Dodrecht, 2006, 275 p.
3. Zheng Y.Z., Deng G., Guo R., Chen D.F., Fu Z.M. *Int. J. Mol. Sci.*, 2019, vol. 20, no. 2, pp. 1–11. DOI: 10.3390/ijms20020397.
4. Son N.T., Mai Thanh D.T., Van Trang N. *J. Mol. Struct.*, 2019, vol. 1193, pp. 76–88. DOI: 10.1016/j.molstruc.2019.05.016.
5. Wang J., Hu S., Nie S., Yu Q., Xie M. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, 2016, vol. 64, pp. 1–13. DOI: 10.1155/2016/5692852.
6. Thondre P.S., Ryan L., Henry C.J.K. *Food Chemistry*, 2011, vol. 126, no. 1, pp. 72–77. DOI: 10.1016/j.foodchem.2010.10.074.
7. Siu K.C., Chen X., Wu J.Y. *Journal of Functional Foods*, 2014, vol. 11, pp. 548–556. DOI: 10.1016/j.jff.2014.08.012.
8. Rogov I.A. *Khimiya pishchi*. [Food chemistry]. Moscow, 2007, 853 p. (in Russ.).
9. Kaleem A., Aziz S., Iqtedar M., Abdullah R., Aftab M., Rashid F., Shakoori F.R., Naz R. *Fuust J. Biol.*, 2015, vol. 5, no. 2, pp. 191–196.
10. Shlyapintokh V.Ya., Karpukhin O.N., Postnikov L.M., Zakharov I.P., Vichutinskiy A.A., Tsepalov V.F. *Khemiyluminestsentnyye metody issledovaniya medlennykh khimicheskikh protsessov*. [Chemiluminescent methods for the study of slow chemical processes]. Moscow, 1966, 300 p. (in Russ.).
11. Belyakov V.A., Vasil'yev R.F., Fedorova G.F. *Kinetika i kataliz*, 2004, vol. 45, no. 3, pp. 355–362. (in Russ.).
12. Veprintsev T.L., Naumov V.V., Trofimov A.V. *Butlerovskiye soobshcheniya*, 2011, vol. 25, no. 5, pp. 96–100. (in Russ.).
13. Arslan F.N., Sapci A.N., Duru F., Kara H. *Internat. J. Food Prop.*, 2017, vol. 20, no. 3, pp. 704–717. DOI: 10.1080/10942912.2016.1177544.
14. Vasil'yev R.F., Veprintsev T.L., Dolmatova L.S., Naumov V.V., Trofimov A.V., Tsaplev Yu.B. *Kinetika i kataliz*, 2014, vol. 55, no. 2, pp. 157–162. (in Russ.).
15. Zheng Y.-Z., Deng G., Liang Q., Chen D.-F., Guo R., Lai R.-C. *Sci. Reports*, 2017, vol. 7, pp. 1–11. DOI: 10.1038/s41598-017-08024-8.
16. Marković Z.S., Dimitrić Marković J.M., Doličanin Č.B. *Theor. Chem. Acc.*, 2010, vol. 127, pp. 69–80. DOI: 10.1007/s00214-009-0706-x.
17. Pogodaeva N.N., Medvedeva S.A., Sukhov B.G., Larina L.I. *Chem. Nat. Comp.*, 2012, vol. 48, no. 5, pp. 723–727. DOI: 10.1007/s10600-012-0368-0.
18. Belaya N.I., Belyi A.V., Zarechnaya O.M., Scherbakov I.N., Doroshkevich V.S. *Russian Journal of General Chemistry*, 2018, vol. 88, no. 7, pp. 1351–1362. DOI: 10.1134/S013434751807001X.
19. Weinberg D.R., Gagliardi C.J., Hull J.F., Murphy C.F., Kent C.A., Westlake B., Paul A., Ess D.H., McCafferty G.D., Meyer T.J. *Chem Rev.*, 2007, vol. 107, no. 11, pp. 5004–5064. DOI: 10.1021/cr0500030.
20. Arunan E., Desiraju G.R., Klein R.A., Sadlej J., Scheiner S., Alkorta I., Clary D.C., Crabtree R.H., Dannenberg J.J., Hobza P., Kjaergaard H.G., Legon A.C., Mennucci B., Nesbitt D.J. *Pure Appl. Chem.*, 2011, vol. 83, no. 8, pp. 1637–1641. DOI: 10.1351/PAC-REC-10-01-02.
21. Ahn D.-S., Jeon I.-S., Jang S.-H., Park S.-W., Lee S., Cheong W. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2003, vol. 24, no. 6, pp. 695–702. DOI: 10.5012/bkcs.2003.24.6.695.
22. Yamabe S., Yamazaki S. *Int. J. Quantum Chem.*, 2017, vol. 118, no. 6, pp. 1–14. DOI: 10.1002/qua.25510.
23. Derou E. *Sovremennyye metody YaMR dlya khimicheskikh issledovaniy*. [Modern NMR methods for chemical research]. Moscow, 1992, 403 p. (in Russ.).

Received November 10, 2019

Revised March 26, 2020

Accepted April 7, 2020

For citing: Belaya N.I., Belyi A.V., Tikhonova G.A., Udalov Ya.S. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2020, no. 3, pp.57–65. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2020036631.

