

УДК 547.97

ПОЛУЧЕНИЕ И ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ГИДРОЛИЗОВАННЫХ ПРИРОДНЫХ ФЛАВОНОИДОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ В КАЧЕСТВЕ АНТИОКСИДАНТОВ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ *

© *В.М. Болотов **, М.В. Рубцов, П.Н. Саввин, Е.В. Комарова, Л.Н. Студеникина*

*Воронежский государственный университет инженерных технологий,
пр. Революции, 19, Воронеж, 394036, Россия, za.bolotova@mail.ru*

С целью замены синтетических фенольных антиоксидантов для водонерастворимых полимерных материалов медицинского назначения нами проводятся исследования возможности применения флавоноидных соединений растительного сырья с гидрофобными свойствами в качестве ингибиторов окислительных процессов высокомолекулярных соединений.

С целью решения поставленной задачи разработан способ получения из флавоноидсодержащего растительного сырья полифенолов с повышенными гидрофобными свойствами с использованием реакции гидролиза гликозидной связи между агликоновым и углеводным фрагментами молекул природных гидрофильных флавоноидов.

Методом тонкослойной хроматографии на силикагелевых пластинках с элюентами различной полярности показаны различные гидрофобно-гидрофильные свойства гликозидированной и агликоновой структур гидролизированных молекул флавоноидов растительного сырья.

Амперометрическим методом анализа антиоксидантной активности по Л.Я. Яшину определены антиоксидантные свойства гликозидированных и гидролизированных молекул флавоноидов.

Исследования показали, что применение гидролизированных природных флавоноидов с гидрофобными свойствами в качестве добавок к бутадиен-нитрильному каучуку позволяет сохранить прочность до и после окислительных процессов при термообработке в условиях повышенных температур и УФ-облучения в присутствии кислорода воздуха.

Ключевые слова: флавонолы, антоцианы, гликозидная связь, гидролиз, гидрофильность, гидрофобность, антиоксидантные свойства.

Для цитирования: Болотов В.М., Рубцов М.В., Саввин П.Н., Комарова Е.В., Студеникина Л.Н. Получение и возможности применения гидролизированных природных флавоноидов растительного сырья в качестве антиоксидантов синтетических полимерных материалов // Химия растительного сырья. 2025. №3. С. 189–198. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20250314926>.

Введение

Широко распространенные в растительном мире молекулы флавонолов и антоцианов состоят из полифенольного фрагмента (агликона) и соединенного гликозидной связью чаще всего в 3 положении гетероцикла углеводных остатков в виде моно-, ди- или трисахарида [1–5].

Представителями агликонов флавонолов более чем в 50% растений являются кверцетин (5,7,3',4'-тетрагидроксифлавонол) и кемпферол (5,7,4'-тригидроксифлавонол) [2, 4].

В природе гликозиды цианидина (5,7,3',4'-тетрагидроксицианин) встречаются в 80% листьев, в 69% фруктов и в 50% цветов, содержащих антоцианы [3, 5].

Наличие в молекуле высокополярного углеводного фрагмента с гидроксильными группами обеспечивает флавоноидам высокие гидрофильные свойства и хорошую растворимость в воде и водных растворах.

Присутствие в структуре флавонолов и антоцианов хромофорной группы и ауксохромных п-π-сопряженных фенольных гидроксильных групп придает этим соединениям красящие свойства, а способность ингибировать радикальные реакции окисления кислородом воздуха – антиоксидантную активность.

* Данная статья имеет электронный дополнительный материал (приложение), который доступен читателям на сайте журнала. DOI: 10.14258/jcprm.20250314926s

** Автор, с которым следует вести переписку.

Гликозиды природных антоцианов широко используются в пищевой промышленности в качестве натуральных красителей при производстве кондитерских изделий, безалкогольных и ликеро-водочных напитков, а также других продуктов питания [6–11].

С целью расширения возможностей применения природных флавоноидов нами разрабатываются условия использования этих веществ в качестве безвредных для человека добавок к гидрофобным полимерам медицинского назначения, находящихся в непосредственном контакте с организмом (например, урологические трубки при лечении почек) для их антиоксидантной защиты вместо синтетических фенольных соединений (например, ионола – 2,6-дипрет-бутил-4-метилфенола [12]), обладающих чаще всего вредными для здоровья человека свойствами.

Анализ химического строения молекул природных флавоноидов показывает, что удаление из структуры молекулы углеводного фрагмента реакцией гидролиза гликозидной связи позволяет увеличить гидрофобные свойства полифенольного агликона.

С целью расширения возможностей применения флавоноидов на основе природных соединений растительного сырья нами разработан способ получения гидрофобных полифенолов реакцией гидролиза гликозидной связи между агликоновым и углеводным фрагментами молекулы [13].

Цель проведенных исследований – изучение сохранности химической структуры агликонового фрагмента молекул флавоноидов в условиях реакции гидролиза гликозидной связи природных соединений, анализ некоторых свойств и возможностей применения гидролизированных флавоноидов в качестве антиоксидантов полимерных материалов на примере бутадиен-нитрильного каучука.

Экспериментальная часть

Для количественной оценки гидрофобно-гидрофильных свойств молекул природных и гидролизированных флавоноидов использовали критерий гидрофобности ClogP, который представляет собой логарифм коэффициента распределения вещества между водой и 1-октанолом, рассчитанный по алгоритму, предложенному корпорацией BioByte [14].

Расчет критерия выполняли с использованием программного обеспечения ChemDraw 22.2.0 (PerkinElmer) по стандартным алгоритмам на основании изображенной структуры молекулы (view – chemical properties). Точность вычислений определялась заложенными алгоритмами.

В работе в качестве флавонолсодержащего растительного сырья использовали верхнюю покрывную чешую репчатого лука (*Allium cepa*), произрастающего в Воронежской области (урожай 2023 года); в качестве антоциансодержащего источника применяли высушенные лепестки цветов каркаде (*Hibiscus Sabdariffa* L.) напитка чайного, произведенного ООО «Орими» (Ленинградская обл., пос. им. Свердлова) 06.2023 г. в соответствии с ТУ 9198-002-4695 1679-2002.

Для проведения исследований природные гидрофильные флавонолы экстрагировали водой из расчета на 5 г сухого сырья 200 мл экстрагента в трехгорлой колбе с обратным водяным холодильником при непрерывном перемешивании и нагревании раствора на водяной бане при температуре 70 °С до постоянного максимального содержания сухих веществ в составе экстракта.

Экстрагирование гликозидов антоцианов проводили в аналогичных условиях с использованием в качестве экстрагента водного раствора соляной кислоты концентрацией 2 моль/л при том же гидромодуле. Экстракты пигментов концентрировали в два раза путем отгонки воды под вакуумом.

После этого к концентрату экстракта добавляли концентрированную ортофосфорную кислоту в количестве 5% от содержания сухих веществ в растворе и проводили гидролиз гликозидных форм флавоноидов при температуре реакционной смеси 70 °С и непрерывном перемешивании до постоянного минимального содержания сухих веществ в составе раствора.

По окончании гидролиза раствор охлаждали, выпавшие в осадок гидрофобные агликоны флавоноидов отфильтровывали и сушили при комнатной температуре или в условиях вакуумной сушки [13].

Анализ содержания сухих веществ в составе раствора (СВ, % масс.) проводили на рефрактометре ИРФ-454Б2М (ЛОМО, Россия) по стандартной методике [15].

Исследования состава пигментов реакционной массы гидролизата концентрата экстракта флавоноидов проводили методом тонкослойной хроматографии на пластинках «Silufol UV 254» с силикагелем LS 5/40 («Kavalier», Чехия) и растворителей различной полярности.

В качестве растворителей использовали следующие соединения: вода дистиллированная (дистиллятор ДЭ-10, С-Пб, модель 789); этиловый спирт ректификованный класса «Люкс» с объемной долей этанола не менее 96.3% (АО «АминоСиб», ГОСТ 5962-2013); 1-бутанол (ЗАО «ВЕКТОН», Россия, СПб, ГОСТ 6006-78, марка «хч»); уксусная кислота ледяная (ЗАО «ВЕКТОН», Россия, СПб, ГОСТ 61-75, марка «хч»), этилацетат (ЗАО «ВЕКТОН», Россия, СПб, ГОСТ 22300-76, марка «хч»); метилэтилкетон (АО «Экос-1», Россия, ТУ 2633-084-44493179-02, марка «хч»).

Электронные спектры поглощения растворов флавоноидов изучали на спектрофотометре СФ-56 («ЛОМО-Спектр», Россия).

ИК-спектры очищенных от примесей природных и гидролизovaných полифенолов записывали на ИК-Фурье спектрометре «ИнфраЛИОМ ФТ-08» («Люмэкс», Россия) с использованием приставки многократного нарушенного полного внутреннего отражения (Pike Technologies, Россия) (без применения вазелинового масла и бромистого калия) и программным комплексом «СпектраЛИОМ» в области спектрального диапазона 750–4000 см⁻¹.

Измерение антиоксидантной активности (АОА) флавоноидных соединений проводилось амперометрическим способом на анализаторе «Цвет Яуза-01-АА» (НПО «Химавтоматика», Россия) по методике Л.Я. Яшина [16] в водно-этанольных растворах (1 : 1) с применением кверцетина (3,5,7,3',4'-пентагидроксифлаван) в качестве стандартного вещества (ООО «Катроса», Россия).

Исследования влияния гидролизovaných природных флавоноидов на процесс окислительного старения полимеров под действием высокой температуры и УФ-облучения в присутствии кислорода воздуха изучали на примере бутадиен-нитрильного каучука СКН-26 СНТ (сульфонатный нитрильный каучук новой технологии с массовой долей нитрила акриловой кислоты 26%, Воронежский филиал ФГБУ «Научно-исследовательский институт синтетического каучука»). Перед смешением полимерной массы и гидролизovaných гидрофобных флавоноидов оба компонента растворяли в метилэтилкетоне. Растворенный полимер разделяли на три равные части, в две из которых добавляли раствор флавоноидов и антоцианов соответственно в количестве, необходимом для получения содержания этих соединений в составе каучука 2 мас. ч. Полученные растворы разливали в чашки Петри, накрывали фильтровальной бумагой и оставляли в темном месте вытяжного шкафа до полного испарения растворителя в течение 10 суток с целью получения пленки полимера (степень удаления растворителя из полимера контролировали весовым методом).

Полученные пленки (толщиной 0.3 мм) разрезали на полоски шириной 10 мм. Часть образцов из каждой серии принудительно состарили в воздушном термостате в присутствии кислорода воздуха при температуре 105 °С (средняя температура сушки каучука при его производстве) в течение 56 ч, изогнув полоску в петлю, тем самым создав напряжение в месте изгиба для ускорения процесса старения. Другую часть образцов поместили под УФ-лампу марки RU919 (мод. UV-9W с длиной волны УФ-света 365 нм (производство КНР под контролем ООО «Спектр», Россия, Воронеж) в присутствии кислорода воздуха на 56 ч (изучение влияния солнечного облучения или стерилизации полимерных материалов медицинского назначения УФ-излучением).

Для оценки прочностных показателей полимера до и после термоокислительных процессов из полученных пленок вырезали специальные формы («лопатки») и подвергали их испытаниям по ГОСТ 11262-2017 на разрывной измерительной машине РМ-50 (ООО «МАШПЛАСТ», Москва) с программным обеспечением Stretch Test.

Все экспериментальные исследования проводились с должной повторностью и подтверждением сходимости полученных результатов со статистической обработкой полученных данных по программе «Statistica».

Обсуждение результатов

Выполненный расчет гидрофильно-гидрофобных свойств молекул флавоноидов для гликозидированной структуры и агликона по величине логарифма расчетного коэффициента межфазного распределения (ClogP) указанных полифенолов в системе октанол-вода количественно показывает влияние углеводного фрагмента молекулы на высокие гидрофильные свойства природных флавоноидов (ClogP<0) и значительно более высокую гидрофобность флавоноид-агликонов (ClogP>1) по сравнению с гликозидированной структурой (табл. 1).

При анализе величин ClogP учитывают, что чем выше гидрофобность (липофильность) соединения тем лучше он растворяется в липидах и малополярных растворителях, а хуже – в воде [14].

Представленные в таблице 1 флавоноиды с отрицательными значениями ClogP (цианидин-3-глюкозид, кверцетин-3-глюкозид) относятся к гидрофильным соединениям и они хорошо растворяются в воде из-за высокой гидратации гидроксильных групп углеводных фрагментов молекул.

Соответствующие агликоны флавоноидов с положительными значениями ClogP (0.5–2.0) (цианидин, кверцетин) относятся к низкогидрофобным соединениям и практически не растворяются в воде, а растворимы в менее полярных растворителях [14].

Для гидролиза гликозидной связи между углеводным фрагментом молекулы флавоноида и ее агликоном в мягких условиях (для сохранности структуры молекул образующихся соединений) нами предложено использовать в качестве кислотного катализатора концентрированную ортофосфорную кислоту, обладающей более слабыми кислотными свойствами ($pK_a = 2.12$) по сравнению с серной ($pK_a = -3$) и соляной ($pK_a = -7$) кислотами [17].

С целью экспериментального подтверждения закономерностей выполненных расчетов влияния углеводных радикалов в составе молекул флавоноидов на их гидрофильно-гидрофобные свойства по величинам ClogP до и после процесса гидролиза выполнены исследования хроматографического разделения получаемых соединений с использованием метода тонкослойной хроматографии на силикагелевых пластинках и применением элюентов различной полярности.

При выборе растворителей для проведения ТСХ-анализа флавоноидов руководствовались имеющимися в литературе сведениями о составе применяемых водно-органических элюентов [2, 3, 18, 19], а также значениями рациональных критериев полярности R^0 чистых растворителей [14] и их различных композиций (табл. 2).

Исходя из представленных в таблице 2 значений рациональных критериев полярности, используемых при изучении свойств флавоноидов растворителей, и имеющимися в литературе сведениями о корреляции величин R^0 с элюирующей силой растворителей в жидкостной хроматографии [14] нами применены при проведении исследований элюенты 6 и 7 (табл. 2) в виде композиционных смесей протон- и апротонсодержащих растворителей в соответствии с полярностью молекул распределяемых соединений (табл. 1).

Представленные экспериментальные данные таблицы 3 показывают, что более полярный элюент 6 ($R^0 = 0.512$) увеличивает R_f для высокополярных молекул флавонол-гликозидов из-за высокой сольватации молекулами элюента по сравнению с менее полярным элюентом 7 ($R^0 = 0.358$).

Уменьшение полярности элюента с заменой элюента 6 на 7 (табл. 2) снижает степень сольватации углеводсодержащих флавоноидов за счет ослабления полярных взаимодействий между флавонол-гликозидами и элюентом, что приводит к уменьшению фактора удерживания (табл. 3).

Для более гидрофобных флавонол-агликонов уменьшение полярности элюента способствует увеличению взаимодействия флавонола с растворителем за счет сил Ван-дер-Ваальса и увеличению R_f (табл. 3).

Выполненные исследования подтверждают тот факт, что за счет наличия в структуре флавонола углеводного остатка молекула является гидрофильной и обладает более высокой сорбционной способностью к силикагелю за счет образования межмолекулярных водородных связей гидроксильных групп и поэтому флавонол-гликозиды имеют меньший фактор удерживания R_f по сравнению с гидрофобными агликонами (табл. 3).

Для подтверждения сохранности структуры агликонового фрагмента молекулы флавонола в процессе проводимого нами кислотного гидролиза [13] проведена реакция восстановления флавоноида магнием в присутствии соляной кислоты, приводящая к образованию окрашенного оксониевого соединения красного цвета («цианидиновая проба» [20]), что подтверждает сохранность структуры агликона молекулы.

Помимо визуальной оценки изменения окраски до и после проведения реакции «цианидиновой пробы» был так же проведен спектрофотометрический анализ растворов флавонолов.

Таблица 1. Значения расчетных коэффициентов межфазного распределения (ClogP) флавоноидов в системе октанол – вода

| № п/п | Наименование флавоноида | ClogP |
|-------|---|-------|
| 1 | Цианидин-3-глюкозид | -0.01 |
| 2 | Кверцетин-3-глюкозид | -1.36 |
| 3 | Цианидин(5,7,3',4'- тетрагидроксицианин) | 1.76 |
| 4 | Кверцетин(5,7,3',4'- тетрагидроксифлавонол) | 1.50 |

Примечание: погрешность величин ± 0.01

Таблица 2. Литературные и расчетные значения рациональных критериев полярности (P^0) некоторых чистых растворителей и их смесей

| N п/п | Наименование элюента | P^0 |
|-------|---|--------|
| 1 | Вода | 1.000 |
| 2 | Этанол | 0.436 |
| 3 | 1-Бутанол | 0.362 |
| 4 | Уксусная кислота | 0.385 |
| 5 | Этилацетат | 0.214 |
| 6 | Этанол – 1-бутанол – вода (30 : 50 : 20) | 0.512* |
| 7 | Этилацетат – уксусная кислота – вода (70 : 15 : 15) | 0.358* |

* Расчет проведен по формуле [14]: $P^0 = P^0_{\text{р-ля 1}} \cdot \omega_{\text{р-ля 1}} + P^0_{\text{р-ля 2}} \cdot \omega_{\text{р-ля 2}} + P^0_{\text{р-ля 3}} \cdot \omega_{\text{р-ля 3}}$

где $P^0_{\text{р-ля}}$ – рациональный критерий полярности растворителя со 100% концентрацией, $\omega_{\text{р-ля}}$ – содержание (объемная доля) растворителя в составе элюента

Таблица 3. Результаты хроматографического анализа флавонолов различных гидрофобно-гидрофильных свойств в условиях применения элюентов различной полярности

| Анализируемое вещество | Элюент | Rf |
|------------------------|--|------|
| Флавонол-гликозид | Этанол – бутанол – вода (30 : 50 : 20) – элюент 6 | 0.44 |
| Флавонол-агликон | | 0.57 |
| Флавонол-гликозид | Этилацетат – ледяная уксусная кислота – вода (70 : 15 : 15) – элюент 7 | 0.31 |
| Флавонол-агликон | | 0.78 |

Примечание: Rf – фактор удерживания (отклонения значений ± 0.02)

Спектральные исследования проводили в диапазоне длин волн 400–560 нм. Результаты свидетельствуют о том, что на спектре раствора флавонол-гликозида без проведения «цианидиновой пробы» имеется максимум поглощения при длине волны в области 480–490 нм, что соответствует оранжевому цвету. Тогда как в растворе с добавлением магния и соляной кислоты («цианидиновая проба») максимум поглощения смещен в область 490–500 нм, что соответствует красному окрашиванию раствора.

Аналогичные спектры наблюдали и при анализе растворов флавонол-агликонов. Полученные результаты подтверждают имеющиеся в литературе [20] закономерности изменений окрашивания исследуемых растворов и позволяют сделать вывод о сохранности структуры агликонового фрагмента в гидролизованной молекуле природного флавонола.

Агликоны флавоноидов представляют собой порошки от шоколадно-коричневого (для антоцианов) до темно-коричневого (для флавонолов) цвета, нерастворимые в воде, растворяются в низших спиртах, ацетоне, метилэтилкетоне, плохо растворяются в сложных эфирах (этил- и бутилацетате) и других малополярных растворителях.

Для анализа химического строения полученных гидролизированных флавоноидов из природных соединений нами проведены ИК-исследования исходных и полученных препаратов (рисунок в электронном приложении).

Спектральные исследования показывают изменение химической структуры молекул гидролизированных флавоноидов по сравнению с природными соединениями.

На представленных ИК-спектрах присутствуют максимумы поглощения в области 1490–1610 см^{-1} , обусловленные валентными колебаниями двойных связей.

Для флавоноид-гликозидов алифатические ОН-группы углеводных заместителей проявляются в области 3300–3650 см^{-1} , а фенольные гидроксилы, в зависимости от положения в структуре молекулы агликона, определяются в области 2800–3700 см^{-1} (5-ОН- 2800–3000, 7-ОН- 3100–3700, 4'-ОН- 3300–3450 см^{-1}) [2].

Наблюдаемые в области 3400 см^{-1} интенсивные широкие полосы поглощения для гидролизированных флавоноидов, по-видимому, связаны с ассоциацией фенольных гидроксильных групп гидрофобных молекул.

Полученные результаты ИК-исследований подтверждают, что процесс гидролиза природных флавоноидов в разработанных условиях [13] вызывает расщепление гликозидной связи и сохраняет структуры молекул флавоноидных агликонов.

Анализ литературных данных УФ-спектров спиртовых растворов показывает, что для флавонолов характерны два максимума поглощения: в длинноволновой области 330–390 нм (I полоса-характеризует электронную плотность хромофорной системы с бензольным кольцом В фенильного радикала) и

коротковолновой 250–270 нм (II полоса-характеризует электронную плотность хромофорной системы с бензольным кольцом А хромоного фрагмента молекулы) [2].

В большинстве случаев расстояние между основными максимумами постоянно и для флавонолов составляет 95–125 нм.

Фенольные гидроксильные группы из-за эффекта π - π -сопряжения неподеленной пары электронов атомов кислорода с π -связями бензольных колец оказывают значительное влияние на электронную плотность хромофорной системы и поэтому вызывают bathochromное и гипсоchromное влияние на максимумы полос поглощения в зависимости от их положения в составе молекулы флавоноида.

Следует учитывать, что введение электронодонорных заместителей в кольцо А способствует повышению π -электронной плотности этого фрагмента молекулы и увеличивает интенсивность максимума II-полосы поглощения [2].

Наибольшее влияние на максимумы поглощения оказывает гидроксильная группа в 3 положении молекулы, сопряженная с карбонилем [2]. В соответствии с литературными сведениями гликозилирование 3-ОН-группы уменьшает её электронодонорные свойства и дает заметное изменение максимумов полос поглощения (кверцетин: λ_{max} I – 371 нм, λ_{max} II – 257 нм; рутин: λ_{max} I – 361 нм, λ_{max} II – 258 нм).

Полученные электронные спектры поглощения растворов флавонолов в виде агликона со свободной 3-ОН-группой и флавонол-гликозида (табл. 4) подтверждают наблюдаемые закономерности.

На полученных спектрах наблюдали bathochromный сдвиг максимума I-полосы поглощения для раствора флавонол-агликона и значительное увеличение интенсивности максимума II-полосы поглощения по сравнению с гликозидированной структурой, что указывает на проведение процесса гидролиза гликозидной связи агликон – углеводный фрагмент (табл. 4), так как незамещенная 3-ОН гидроксильная группа обладает большими электронодонорными свойствами по сравнению с замещенной.

Для изучения антиоксидантной активности (АОА) гликозидированных флавоноидов и их агликонов исследованы восстановительные свойства растворов этих соединений в условиях окисления амперометрическим методом по Л.Я. Яшину [16]. При анализе АОА предлагаемым способом необходимо учитывать, что эту величину оценивают в виде количества антиоксиданта, принятого в качестве стандарта (в нашей работе использовали кверцетин). Полученные результаты подтверждают АОА этих соединений за счет присутствия в структуре флавоноидов фенольных гидроксильных групп (табл. 5).

Наиболее высокие восстановительные свойства и повышенная АОА проявляются для флавонолов по сравнению с антоцианами, имеющих более низкие восстановительные свойства из-за наличия положительного заряда на фенольном фрагменте молекулы. Более высокие восстановительные свойства гликозидов флавоноидных соединений по сравнению с агликонами могут быть обусловлены проявлением в процессе электрохимического окисления природных полифенолов восстановительных свойств гидроксильных групп углеводных фрагментов молекул.

Результаты изучения антиоксидантных свойств фенольных гидроксильных групп молекул гидролизированных флавоноидов в составе полимеров в условиях процесса окислительного старения высокомолекулярных соединений под действием высокой температуры и УФ-облучения в присутствии кислорода воздуха оценили на примере бутадиен-нитрильного каучука.

Численные значения показателей прочности при разрыве образцов каучука до и после процессов термо- и УФ-окисления представлены в таблице 6.

Проведенные исследования показывают, что (как и следовало ожидать [21]) макромолекулы бутадиен-нитрильного каучука из-за наличия в составе полимера химически активных двойных углерод-углеродных связей и активированных метиленовых групп аллильного типа в условиях высоких температур окружающей среды (более 100 °С) и УФ-облучения в присутствии кислорода воздуха вступают в окислительные и другие реакции радикального типа, приводящие к изменению прочностных характеристик полимера (табл. 6).

Таблица 4. Изменения максимумов полос поглощения электронных спектров (λ_{max} , нм) растворов флавонолов и их интенсивности (А) в различных растворителях

| Раствор | I полоса поглощения | | II полоса поглощения | |
|---|-----------------------------|------|-----------------------------|------|
| | λ_{max} , нм | А | λ_{max} , нм | А |
| Раствор флавонол-гликозида в воде | 358 | 0.27 | 250 | 0.37 |
| Раствор флавонол-гликозида в растворе вода-этанол (1 : 1) | 354 | 0.15 | 256 | 0.32 |
| Раствор флавонол-агликона в растворе вода-этанол (1 : 1) | 360 | 0.37 | 255 | 0.54 |

Примечание: отклонения значений длин волн ± 1 нм, интенсивностей полос поглощения ± 0.02

Таблица 5. Антиоксидантная активность флавонолов и антоцианов в водно-этанольном растворе (1 : 1) (стандартное вещество – кверцетин)

| № п/п | Наименование образца | Содержание флавоноида в растворе, мг/см ³ | АОА, мг/дм ³ |
|-------|----------------------|--|-------------------------|
| 1 | Флавонол-агликон | 2.5 | 210 |
| 2 | Флавонол-гликозид | 1.7 | 423 |
| 3 | Антоциан-агликон | 1.0 | 47 |
| 4 | Антоциан-гликозид | 0.6 | 49 |

Примечание: погрешность АОА ± 1 мг/дм³, содержания флавоноидов ± 0.1 мг/см³

Таблица 6. Влияние гидролизovaných природных флавоноидных соединений в составе бутадиен-нитрильного каучука на прочность полимера при растяжении образцов до и после воздействия кислорода воздуха при температуре 105 °С и УФ-облучения в течение 56 ч

| Наименования образцов и условия окисления | Прочность при разрыве, МПа / % |
|---|--------------------------------|
| Исходный каучук без обработки | 0.43 / 100 |
| Исходный каучук с термообработкой | 0.38 / 88 |
| Каучук с добавкой антоциан-агликона с термообработкой | 0.44 / 102 |
| Каучук с добавкой флавонол-агликона с термообработкой | 0.51 / 119 |
| Исходный каучук с воздействием УФ | 0.50 / 116 |
| Каучук с добавкой антоциан-агликона с воздействием УФ | 0.49 / 114 |
| Каучук с добавкой флавонол-агликона с воздействием УФ | 0.54 / 126 |

Примечание: погрешность результатов измерений ± 0.01 МПа

Введение в состав каучука гидролизovaných природных флавоноловых и антоциановых соединений с фенольными гидроксильными группами ингибирует радикальные термоокислительные процессы и способствует повышению прочностных свойств полимера. Более высокие антиоксидантные свойства флавоноловых соединений по сравнению с антоцианами обусловлены повышенными восстановительными свойствами этих веществ и наличием в их структуре внутримолекулярной водородной связи между кислородом карбонильной группы и атомом водорода фенольного гидроксила, обеспечивающей поглощение энергии ультрафиолетового света.

Выводы

Исследованы условия получения гидрофобных флавоноловых и антоциановых соединений реакцией гидролиза гликозидной связи природных флавоноидов растительного сырья в присутствии каталитических количеств концентрированной ортофосфорной кислоты.

С использованием методов тонкослойной хроматографии, электронной и ИК-спектроскопии подтверждена сохранность гетероциклического фрагмента молекул флавонолов и антоцианов в условиях кислотного гидролиза гликозидной связи и увеличение гидрофобных свойств гидролизovaných полифенольных соединений.

Изучена антиоксидантная активность гидролизovaných гидрофобных флавоноидов из природных соединений растительного сырья и показана возможность их применения в качестве противостарителей полимерных материалов.

Дополнительная информация

В электронном приложении к статье (DOI: <http://www.doi.org/10.14258/jcprm.20250314926s>) приведен дополнительный экспериментальный материал, раскрывающий основные положения, изложенные в статье.

Финансирование

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Воронежского государственного университета инженерных технологий. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

Конфликт интересов

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Открытый доступ

Эта статья распространяется на условиях международной лицензии Creative Commons Attribution 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), которая разрешает неограниченное использование,

распространение и воспроизведение на любом носителе при условии, что вы дадите соответствующие ссылки на автора(ов) и источник и предоставите ссылку на Лицензию Creative Commons и укажете, были ли внесены изменения.

Список литературы

1. Запрометов М.Н. Основы биохимии фенольных соединений. М., 1974. 214 с.
2. Корулькин Д.Ю., Абилов Ж.А., Музыкина Р.А., Толстиков Г.А. Природные флавоноиды. Новосибирск, 2007. 232 с.
3. Танчев С.С. Антоцианы в плодах и овощах. М., 1980. 304 с.
4. Джоуль Дж., Смит Г. Основы химии гетероциклических соединений. М., 1975. 398 с.
5. Иванский В.И. Химия гетероциклических соединений: учеб. пособие. М., 1978. 559 с.
6. Булдаков А.С. Пищевые добавки. Справочник, 2-е изд. перераб. и доп. М., 2003. 436 с.
7. Скорикова Ю.Г. Полифенолы плодов и ягод и формирование цвета продуктов. М., 1973. 232 с.
8. Болотов В.М., Нечаев А.П., Сарафанова Л.А. Пищевые красители: классификация, свойства, анализ, применение. СПб, 2008. 240 с.
9. Патент №2220172 (РФ). Способ получения антоцианового красителя из растительного сырья / А.П. Один, В.М. Болотов, А.Д. Хайрутдинова. 2003.
10. Патент №2228344 (РФ). Способ получения антоцианового красителя из плодового сырья / А.П. Один, В.М. Болотов, А.Д. Хайрутдинова. 2004.
11. Bolotov V.M., Savvin P.N., Komarova E.V., Koshevarova I.B. Effekt of natural carotenoids and anthocyanins on properties of healthy food products // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2021. Vol. 640, no. 5. 052001. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/640/5/052001>.
12. Ершов В.В., Никифоров Г.А., Володькин А.А. Пространственно-затрудненные фенолы. М., 1972. 352 с.
13. Патент №2733411 (РФ). Способ получения гидрофобных флавоноидных и антоциановых соединений из флавоноидсодержащего растительного сырья / В.М. Болотов, Е.В. Комарова, П.Н. Савин. 2020.
14. Рудаков О.Б. Растворитель как средство управления процессов в жидкостной хроматографии. Воронеж, 2003. 300 с.
15. Рачинский Ф.Ю., Рачинская М.Ф. Техника лабораторных работ. Л., 1982. 432 с.
16. Яшин Л.Я., Черноусова Н.И. Определение содержания природных антиоксидантов в пищевых продуктах и БАДах // Пищевая промышленность. 2007. №5. С. 28–30.
17. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник: справ. изд. Л., 1991. 432 с.
18. Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Сорокина О.Н., Петракова А.В., Углова В.З. Тонкослойная хроматография флавоноидов на силикагеле в модифицированных мицеллярных подвижных фазах на основе додецилсульфата натрия // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14, №1. С. 52–64.
19. Беланова Н.А., Карпов С.И., Селеменев В.Ф., Чепелева Е.О., Дроздова Н.В., Афиногенов Ю.П. Оптимизация разделения некоторых флавоноидов методом ТСХ // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11, №6. С. 905–912.
20. Лобанова А.А., Будаева В.В., Сакович Г.В. Исследование биологически активных флавоноидов в экстрактах из растительного сырья // Химия растительного сырья. 2004. №1. С. 47–52.
21. Фойгт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. Л., 1972. 544 с.

Поступила в редакцию 27 марта 2024 г.

После переработки 24 декабря 2024 г.

Принята к публикации 13 мая 2025 г.

*Bolotov V.M.**, *Rubtsov M.V.*, *Savvin P.N.*, *Komarova E.V.*, *Studenikina L.N.* HYDROLYZED NATURAL FLAVONOIDS OF PLANT RAW MATERIALS OBTAINING AND APPLICATION POSSIBILITIES AS ANTIOXIDANTS OF SYNTHETIC POLYMER MATERIALS

Voronezh State University of Engineering Technologies, Revolyutsii Ave., 19, Voronezh, 394036, Russia, za.bolotova@mail.ru

In order to replace synthetic phenolic antioxidants for water-insoluble polymer materials for medical purposes, we are conducting research on the possibility of using flavonoid compounds of plant raw materials with hydrophobic properties as inhibitors of oxidative processes of hydrophobic high-molecular compounds.

To solve this problem, a method has been developed for obtaining polyphenols with increased hydrophobic properties from flavonoid-containing plant raw materials using the hydrolysis reaction of the glycoside bond between polyphenolic aglycone and carbohydrate fragments of molecules of natural hydrophilic flavonoids.

By the method of thin-layer chromatography on silica gel plates with eluents of different polarities, various hydrophobic-hydrophilic properties of glycosidized and aglycone structures of hydrolyzed flavonoid molecules of vegetable raw materials are shown.

The antioxidant properties of glycosidized and hydrolyzed flavonoid molecules associated with the presence of phenolic hydroxyl groups in their structure were determined by the amperometric method of analyzing antioxidant activity according to L.Ya. Yashin.

Studies have shown that the use of hydrolyzed natural flavonoids with hydrophobic properties as additives to hydrophobic butadiene-nitrile rubber makes it possible to preserve such physical properties of the polymer as strength and elongation under tension before and after oxidative processes during heat treatment at elevated temperatures and UV irradiation in the presence of oxygen in the air.

Keywords: flavonols, anthocyanins, glycoside bond, hydrolysis, hydrophilicity, hydrophobicity, antioxidant properties.

For citing: Bolotov V.M., Rubtsov M.V., Savvin P.N., Komarova E.V., Studenikina L.N. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2025, no. 3, pp. 189–198. (in Russ.). <https://doi.org/10.14258/jcprm.20250314926>.

References

1. Zaprometov M.N. *Osnovy biokhimii fenol'nykh soyedineniy*. [Fundamentals of biochemistry of phenolic compounds]. Moscow, 1974, 214 p. (in Russ.).
2. Korul'kin D.Yu., Abilov Zh.A., Muzykina R.A., Tolstikov G.A. *Prirodnyye flavonoidy*. [Natural flavonoids]. Novosibirsk, 2007, 232 p. (in Russ.).
3. Tanchev S.S. *Antotsiany v plodakh i ovoshchakh*. [Anthocyanins in fruits and vegetables]. Moscow, 1980, 304 p. (in Russ.).
4. Dzhaul' Dzh., Smit G. *Osnovy khimii geterotsiklicheskich soyedineniy*. [Fundamentals of the chemistry of heterocyclic compounds]. Moscow, 1975, 398 p. (in Russ.).
5. Ivanskiy V.I. *Khimiya geterotsiklicheskich soyedineniy: ucheb. posobiye*. [Chemistry of heterocyclic compounds: textbook]. Moscow, 1978, 559 p. (in Russ.).
6. Buldakov A.S. *Pishchevye dobavki. Spravochnik, 2-ye izd. pererab. i dop.* [Food additives. Handbook, 2nd revised and enlarged edition]. Moscow, 2003, 436 p. (in Russ.).
7. Skorikova Yu.G. *Polifenoly plodov i yagod i formirovaniye tsveta produktov*. [Polyphenols of fruits and berries and the formation of color of products]. Moscow, 1973, 232 p. (in Russ.).
8. Bolotov V.M., Nechayev A.P., Sarafanova L.A. *Pishchevye krasiteli: klassifikatsiya, svoystva, analiz, primeneniye*. [Food colors: classification, properties, analysis, application]. St. Petersburg, 2008, 240 p. (in Russ.).
9. Patent 2220172 (RU). 2003. (in Russ.).
10. Patent 2228344 (RU). 2004. (in Russ.).
11. Bolotov V.M., Savvin P.N., Komarova E.V., Koshevarova I.B. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2021, vol. 640, no. 5, 052001. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/640/5/052001>.
12. Yershov V.V., Nikiforov G.A., Volod'kin A.A. *Prostranstvenno-zatrudnennyye fenoly*. [Spatially hindered phenols]. Moscow, 1972, 352 p. (in Russ.).
13. Patent 2733411 (RU). 2020. (in Russ.).
14. Rudakov O.B. *Rastvoritel' kak sredstvo upravleniya protsessov v zhidkostnoy khromatografii*. [Solvent as a means of controlling processes in liquid chromatography]. Voronezh, 2003, 300 p. (in Russ.).
15. Rachinskiy F.Yu., Rachinskaya M.F. *Tekhnika laboratornykh rabot*. [Laboratory work technique]. Leningrad, 1982, 432 p. (in Russ.).
16. Yashin L.Ya., Chernousova N.I. *Pishhevaya promyshlennost'*, 2007, no. 5, pp. 28–30. (in Russ.).
17. Rabinovich V.A., Khavin Z.Ya. *Kratkiy khimicheskiy spravochnik: sprav. izd.* [Brief chemical reference book: reference ed.]. Leningrad, 1991, 432 p. (in Russ.).
18. Sumina Ye.G., Shtykov S.N., Sorokina O.N., Petrakova A.V., Uglanova V.Z. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*, 2014, vol. 14, no. 1, pp. 52–64. (in Russ.).
19. Belanova N.A., Karpov S.I., Selemenov V.F., Chepeleva Ye.O., Drozdova N.V., Afinogenov Yu.P. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*, 2011, vol. 11, no. 6, pp. 905–912. (in Russ.).
20. Lobanova A.A., Budayeva V.V., Sakovich G.V. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2004, no. 1, pp. 47–52. (in Russ.).

* Corresponding author.

21. Foygt I. *Stabilizatsiya sinteticheskikh polimerov protiv deystviya sveta i tepla*. [Stabilization of synthetic polymers against the action of light and heat]. Leningrad, 1972, 544 p. (in Russ.).

Received March 27, 2024

Revised December 24, 2024

Accepted May 13, 2025

Сведения об авторах

Болотов Владимир Михайлович – доктор технических наук, профессор кафедры технологии органических соединений и переработки полимеров, za.bolotova@mail.ru

Рубцов Михаил Владимирович – аспирант, keller2433@gmail.com

Саввин Павел Николаевич – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии органических соединений и переработки полимеров, pashkasavvin@yandex.ru

Комарова Елена Владимировна – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии органических соединений и переработки полимеров, kev.vgta@yandex.ru

Студеникина Любовь Николаевна – кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной экологии и техносферной безопасности, lubov-churkina@yandex.ru

Information about authors

Bolotov Vladimir Mikhailovich – Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of Technology of Organic Compounds and Polymer Processing, za.bolotova@mail.ru

Rubtsov Mikhail Vladimirovich – Postgraduate Student, keller2433@gmail.com

Savvin Pavel Nikolaevich – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Technology of Organic Compounds and Polymer Processing, pashkasavvin@yandex.ru

Komarova Elena Vladimirovna – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Technology of Organic Compounds and Polymer Processing, kev.vgta@yandex.ru

Studenikina Lyubov Nikolaevna – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Industrial Ecology and Technosphere Safety, lubov-churkina@yandex.ru