

УДК 664.1:543.2

Изучение влияния *D*-глюкозы на процессы деструкции *L*-аскорбиновой кислоты в водно-этанольных средах

И. С. Черепанов*, Э. Ш. Мухдарова

*Удмуртский государственный университет, г. Ижевск, Россия;
e-mail: cherchem@mail.ru, ORCID: 0000-0002-0880-5474

Информация о статье Реферат

Поступила
в редакцию
12.05.2022;

получена
после доработки
03.08.2022

Ключевые слова:

L-аскорбиновая кислота,
D-глюкоза,
молекулярная
спектроскопия,
термодеструкция,
водно-этанольные
среды

Изучение процессов трансформации аскорбиновой кислоты в системах этанол – вода является важным направлением исследований в пищевой химии, в связи с чем возрос интерес к изучению возможности стабилизации аскорбиновой кислоты в форме *O*-производных биологически активными веществами. В работе изучено поведение двойных систем аскорбиновая кислота – *D*-глюкоза в водно-этанольных средах различного состава (96 % EtOH, 40 % EtOH) в условиях термодеструкции в сравнении с системами без добавок углевода. Показано, что в 40%-м этаноле процессы деструкции развиваются быстрее по сравнению с реакциями в 96%-м этаноле; в двойных системах независимо от состава растворителя аскорбиновая кислота быстрее вступает в реакции в сравнении с системами без углевода. На основании данных электронной и колебательной спектроскопии установлено совместное участие аскорбиновой кислоты и моносахарида в реакциях термодеструкции, что сопровождается последовательным образованием производных дегидроаскорбиновой кислоты. Последние являются *L*-гулоно- γ -лактонами с различной степенью замещения, не содержащие эндиольных фрагментов аскорбиновой кислоты и не обладающие, как следствие, антиоксидантными свойствами. В результате проведенных исследований показано отсутствие стабилизации аскорбиновой кислоты *D*-глюкозой в форме *O*-производных в изученных двойных системах, что, вероятно, связано с образованием в ходе реакций термодинамически устойчивых производных дегидроаскорбиновой кислоты даже в системах с малым содержанием воды. Дальнейшие исследования планируются в направлении подбора оптимальных условий, позволяющих выделять обладающие редуцирующими свойствами производные аскорбиновой кислоты (либо молекулярные комплексы), что позволит получать продукты с антиоксидантной функциональностью.

Для цитирования

Черепанов И. С. и др. Изучение влияния *D*-глюкозы на процессы деструкции *L*-аскорбиновой кислоты в водно-этанольных средах. Вестник МГТУ. 2022. Т. 25, № 3. С. 248–258. DOI: <https://doi.org/10.21443/1560-9278-2022-25-3-248-258>.

Study of *D*-glucose influence on *L*-ascorbic acid destruction in aqueous-ethanolic media

Igor S. Cherepanov*, El'nara Sh. Mukhdarova

*Udmurt State University, Izhevsk, Russia;
e-mail: cherchem@mail.ru ORCID: 0000-0002-0880-5474

Article info

Received 12.05.2022;

received in revised form
03.08.2022

Key words:

L-ascorbic acid,
D-glucose,
molecular spectroscopy,
thermодestruction,
aqueous-ethanolic
media

Abstract

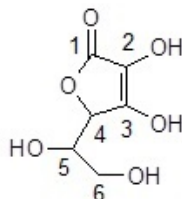
The study of ascorbic acid transformation processes in aqueous – ethanolic systems is an important area of research in food chemistry, and therefore recently there has been an increased interest in studying the possibility of stabilizing ascorbic acid in the form of *O*-derivatives by the biologically active substances. The paper examines the behavior of ascorbic acid – *D*-glucose double systems in aqueous-ethanolic media of various compositions (96 % EtOH, 40 % EtOH) under thermal degradation conditions compared to systems without carbohydrate additives. It has been shown that in 40 % ethanol, degradation processes develop faster compared to reactions in 96 % ethanol; in dual systems, regardless of solvent composition, ascorbic acid reacts faster than carbohydrate-free systems. Based on electronic and vibrational spectroscopy data, the joint participation of ascorbic acid and monosaccharide in thermодestruction reactions has been established, which is accompanied by the sequential formation of dehydroascorbic acid derivatives. These derivatives are *L*-gulono- γ -lactones with different degrees of substitution, containing no endiol fragments of ascorbic acid, and as a result do not have antioxidant properties. As a result of the studies, the absence of ascorbic acid stabilization by *D*-glucose in the form of *O*-derivatives in the studied double systems is shown, which is probably due to the formation of thermodynamically stable of dehydroascorbic acid derivatives during the reactions, even in low-water systems. Further studies are planned in the direction of choosing the optimal conditions that allow isolating ascorbic acid derivatives (or molecular complexes) with reducing properties, which will make it possible to obtain products with antioxidant functionality.

For citation

Cherepanov, I. S. et al. 2022. Study of *D*-glucose influence on *L*-ascorbic acid destruction in aqueous-ethanolic media. *Vestnik of MSTU*, 25(3), pp. 248–258. (In Russ.) DOI: <https://doi.org/10.21443/1560-9278-2022-25-3-248-258>.

Введение

L-аскорбиновая кислота является жизненно важным питательным веществом благодаря наличию антиоксидантных, обусловленных присутствием в ее структуре 2,3-ендиольного фрагмента, и других полезных функций (нейропротекторные и нейрорегуляторные свойства) (Yin *et al.*, 2022):

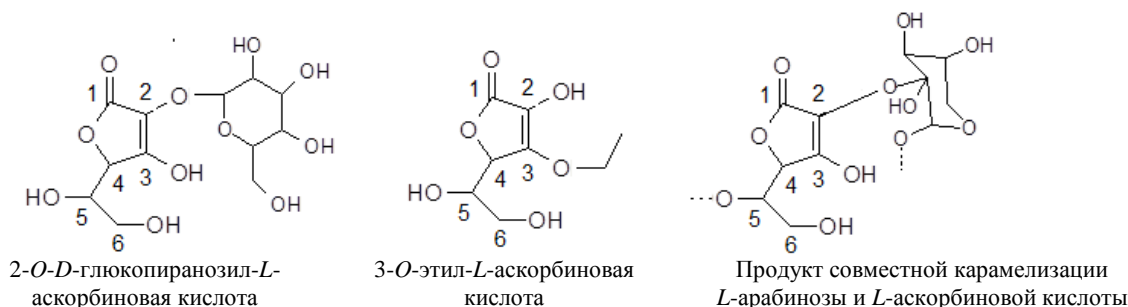


Однако функциональность аскорбиновой кислоты ограничена реакциями разложения и окисления: она довольно неустойчива в водном растворе или при высокой температуре, воздействие окислительных условий (свет, ионы металлов, аскорбатоксидаза) ускоряет деградацию. С другой стороны, присутствие избытка аскорбиновой кислоты вызывает деструкцию некоторых полезных веществ, таких как антоцианы, которые функционируют как натуральные красители с важными физиологическими свойствами. Данная проблема имеет особое значение в индустрии напитков: антоцианы используются в качестве натуральных красителей во многих напитках благодаря их яркому цвету и способности растворяться в воде (Zhang *et al.*, 2021).

Решение первой проблемы сводится к поиску доступных биологически активных компонентов, способных к торможению деструкции аскорбиновой кислоты в реакционных системах. Влияние присутствия сахаров и активности воды на соотношение продуктов деструкции аскорбиновой кислоты в двойных системах отмечено в работах (Shinoda *et al.*, 2005; Chuang *et al.*, 2011). Авторами (Birch *et al.*, 1983) показано стабилизирующее влияние моносахаридов и полиолов в отношении процессов окисления аскорбиновой кислоты в средах с высокой активностью воды (0,94). Добавление различных углеводов (глюкозы, фруктозы, сахарозы) в концентрации от 2,5 до 10 % в систему с аскорбиновой кислотой изменяло соотношение продуктов гетероциклизации (Shinoda *et al.*, 2005), отмечается совместное влияние аскорбиновой кислоты и этанола на развитие "браун"-процессов (Yan *et al.*, 2017). Температурный режим, обеспечивающий стабилизацию аскорбиновой кислоты углеводами в водных растворах (25–45 °C), приводят авторы (Rojas *et al.*, 1997a). В работе (Koseki *et al.*, 2001) представлены результаты, указывающие на значительное ускорение деструкции аскорбиновой кислоты простыми углеводами, при этом соответствующие спирты оказывают обратное действие.

Вторая проблема решается применением в пищевых системах добавок химически модифицированной аскорбиновой кислоты. В последнее время проявляется значительный интерес к 2-*O*-*D*-глюкопиранозил-*L*-аскорбиновой кислоте, в которой гидроксильная группа в положении C₂ замещена остатком глюкозы, обладающей превосходной термической стабильностью и антиоксидантными свойствами (Zhang *et al.*, 2021). Ее применение в напитках, содержащих антоцианы, позволяет избежать их деградации и поддерживать высокий уровень содержания витамина С. При этом основными недостатками гликозилированной аскорбиновой кислоты отмечаются ее высокая стоимость и низкие выходы в разработанных к настоящему времени методиках ее синтеза (Yin *et al.*, 2022). К группе важных производных относится и 3-*O*-этил-аскорбиновая кислота, антиоксидантная эффективность которой была изучена в реакциях перекисного окисления (Tai *et al.*, 2014).

Ранее в системе углеводов – *L*-аскорбиновая кислота в среде осушенного этанола нами был получен обладающий антиоксидантными свойствами продукт совместной карамелизации (Черепанов, 2021), структура которого включает фрагменты обоих исходных компонентов. В сравнительно мягких условиях (50 °C) синтезированный продукт образуется с приемлемым выходом, при этом ограничением предлагаемой методики является применение безводного этанола. В этом случае в процессе взаимодействия замещение также протекает по C₂-ОН фрагменту молекулы аскорбиновой кислоты. Сохранение практически нетрансформированного остатка аскорбиновой кислоты в структуре:



является общим для всех описанных веществ (Zhang *et al.*, 2021; Tai *et al.*, 2014; Черепанов, 2021). Это сообщает синтезированным продуктам редуцирующие свойства и делает их перспективными в качестве антиоксидантных добавок с более высокой в сравнении с аскорбиновой кислотой функциональностью.

Следует отметить, что большинство работ по изучаемой тематике практически не содержат информации и соответствующего анализа данных относительно динамики и механизмов протекающих процессов и строения промежуточных продуктов, а также причины оказываемого введением углеводов действия, что определяет актуальность исследований в данном направлении.

Целью работы является изучение динамики термодеструкции *L*-аскорбиновой кислоты и строения продуктов ее взаимодействия с *D*-глюкозой в водно-этанольных растворах методами молекулярной спектроскопии, а также детализация характера влияния углевода на стабильность аскорбиновой кислоты в средах с различным соотношением вода/этанол.

Материалы и методы

Целевые процессы были реализованы термостатированием водно-этанольных (96 % и 40 % EtOH, Merck) растворов, содержащих эквимольные количества (0,002 моль) *L*-аскорбиновой кислоты (Asc) и *D*-глюкозы (Glc) ("ч.д.а.") в колбах с обратным холодильником при 50 °С. Через 30, 60 и 90 мин отбирали пробы (2 мл), часть которых наносили в виде капли на солевые подложки (KBr для 96 % EtOH и CaF₂ для 40 % EtOH) и быстро высушивали струей воздуха до образования тонкой пленки. Колебательные спектры полученных пленок регистрировались на ИК-Фурье спектрометре ФСМ 2201 в интервале волновых чисел 4 000–400(860) см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹ относительно чистых KBr(CaF₂)-подложек. Дополнительно отобранные пробы (1 мл) разбавлялись соответствующим водно-этанольным растворителем в соотношении 1 : 5 и регистрировались электронные спектры растворов (спектрофотометр СФ-2000) в кварцевых кюветках (*l* = 1 см) в интервале длин волн 200–800 нм с шагом 5 нм. Спектры обрабатывались в программах FSres и Excel. Для характеристики цветности растворов по данным электронной спектроскопии оценивался индекс окрашивания по значениям оптической плотности при 420 нм (Chuang *et al.*, 2011).

Результаты и обсуждение

Методы молекулярной спектроскопии оказываются наиболее информативными при изучении динамики взаимодействия компонентов в выбранных условиях эксперимента, а также оценки структурно-группового состава (Черепанов, 2021).

Спектры поглощения исходных растворов (нетермостатированных реакционных систем) Asc и Asc – Glc представлены на рис. 1. Спектр аскорбиновой кислоты в 96%-м этаноле (рис. 1, а) имеет вид кривой с максимумом при $\lambda = 244$ нм, отвечающего возбуждению электронов С = С связи и соответствующего π - π^* переходу (Markarian *et al.*, 2011).

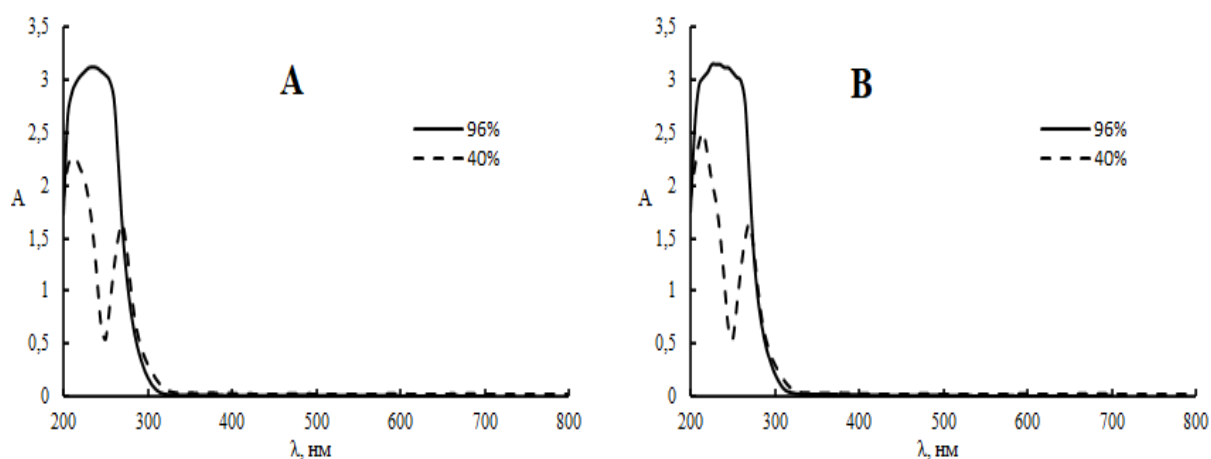


Рис. 1. Спектры поглощения систем Asc (а) и Asc – Glc (б) в водно-этанольных (96 %, 40 % EtOH) средах (22 °С)

Fig. 1. Absorption spectra of Asc (а) and Asc – Glc (б) systems in aqueous-ethanolic (96 %, 40 % EtOH) media (22 °С)

Введение в систему *D*-глюкозы (рис. 1, б) практически не изменяет положение максимума поглощения и характер спектра. Для систем в 40%-м этаноле профиль спектра несколько меняется: регистрируются два пика – 214 и 269 нм, при этом введение в систему моносахарида также не оказывает существенного влияния на характер спектров. Положение максимума поглощения может несколько смещаться в зависимости

от концентрации и pH растворов (*Markarian et al., 2011*), тем не менее основные изменения в ходе процессов деструкции фиксируются в области $\lambda > 300$ нм.

Электронные спектры термостатированных растворов аскорбиновой кислоты в 96%-м этаноле не обнаруживают принципиальной разницы в поведении растворов. В ультрафиолетовом диапазоне регистрируются области непрерывного суммарного поглощения компонентов системы (рис. 2).

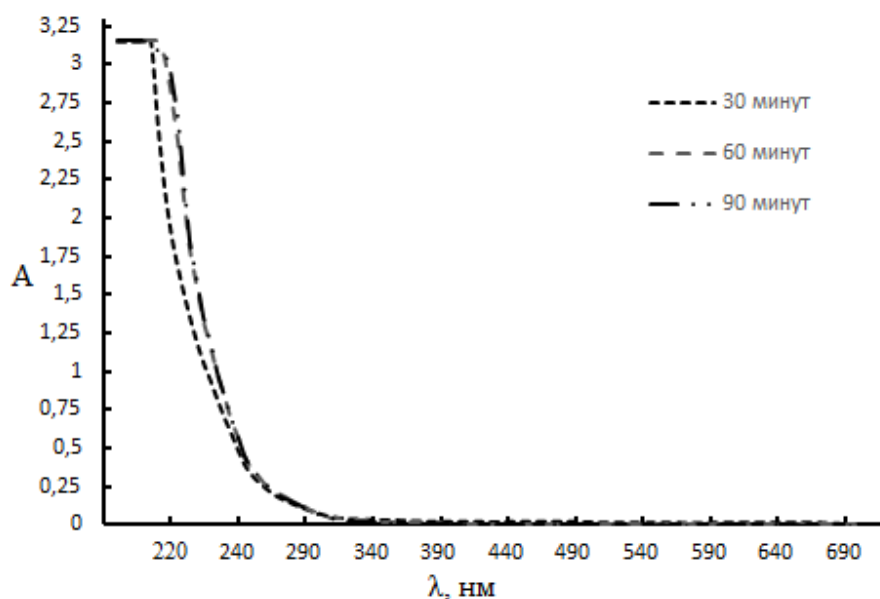


Рис. 2. Электронные спектры термостатированных растворов аскорбиновой кислоты (96 % EtOH)
Fig. 2. UV-Vis spectra of the ascorbic acid thermostatted solutions (96 % EtOH)

Незначительное батохромное смещение длинноволнового крыла с ростом продолжительности термостатирования, вероятно, связано с образованием дегидроаскорбиновой кислоты, обнаруживающей максимум поглощения, смещенный в область больших длин волн (*Черепанов, 2021*).

Электронные спектры термостатированных в 96%-м этаноле двойных систем аскорбиновая кислота – D-глюкоза представлены на рис. 3. Динамика изменения их профилей аналогична спектрам рис. 2, но при этом появляется слабое поглощение, регистрирующееся в области 340–390 нм, что, вероятно, обусловлено началом образования в системе продуктов деструкции дегидроаскорбиновой кислоты (*Shinoda et al., 2005*).

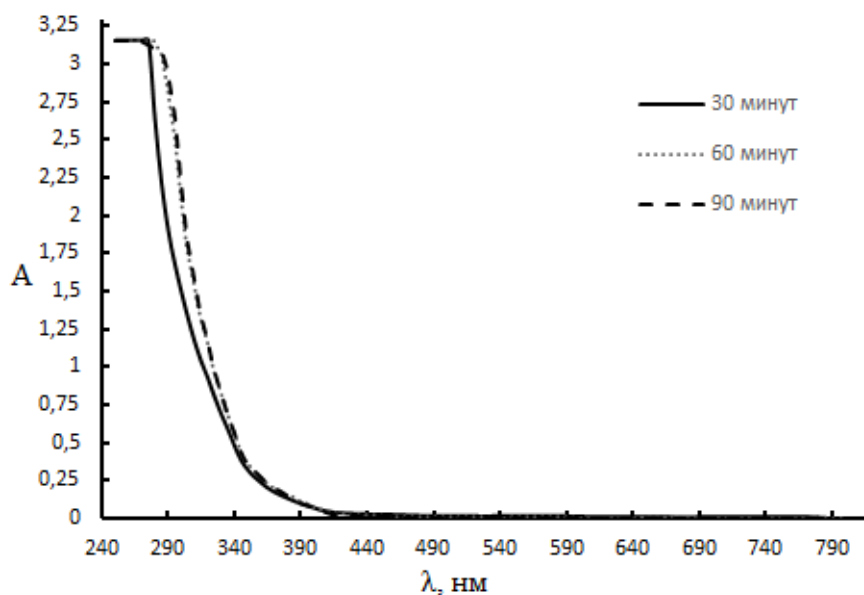


Рис. 3. Электронные спектры термостатированных растворов двойных систем Asc – Glc (96 % EtOH)
Fig. 3. UV-Vis spectra of the double systems Asc – Glc thermostatted solutions (96 % EtOH)

С увеличением содержания воды (40 % EtOH) в растворе профили электронных спектров термостатированных растворов аскорбиновой кислоты сохраняются (рис. 4), но при этом уже появляется слабое поглощение в видимой области (400–480 нм) и окраска растворов.

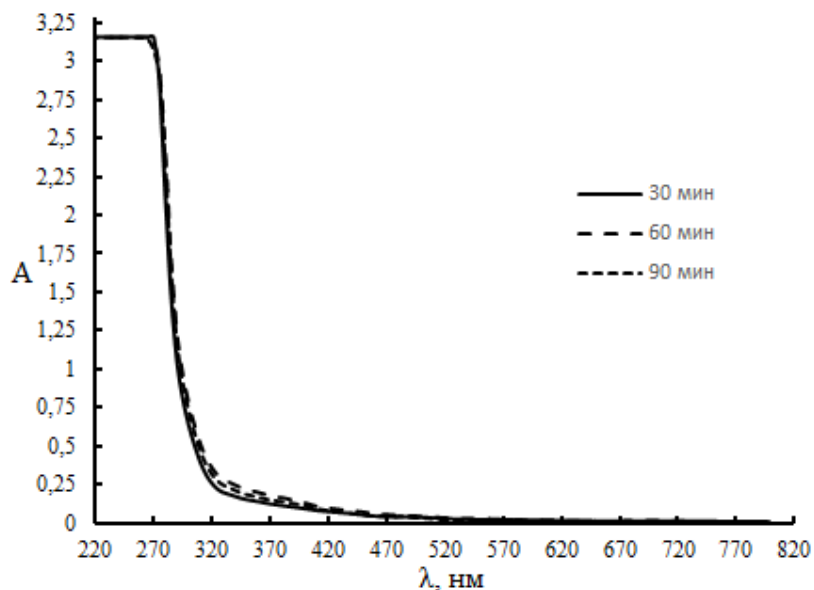


Рис. 4. Электронные спектры термостатированных растворов аскорбиновой кислоты (40 % EtOH)
 Fig. 4. UV-Vis spectra of the ascorbic acid thermostatted solutions (40 % EtOH)

В электронных спектрах термостатированных в 40%-м этаноле систем поглощение наблюдается в целом при тех же длинах волн (рис. 5), при этом разрешение сигналов увеличивается. В частности, появляются два различных пика при 280 и 346 нм, а также несколько усиливается поглощение в видимой области до 500 нм: поглощение при 280 и в области выше 400 нм, вероятно, обусловлено образованием продуктов карамелизации углевода (возможно, совместной карамелизации компонентов).

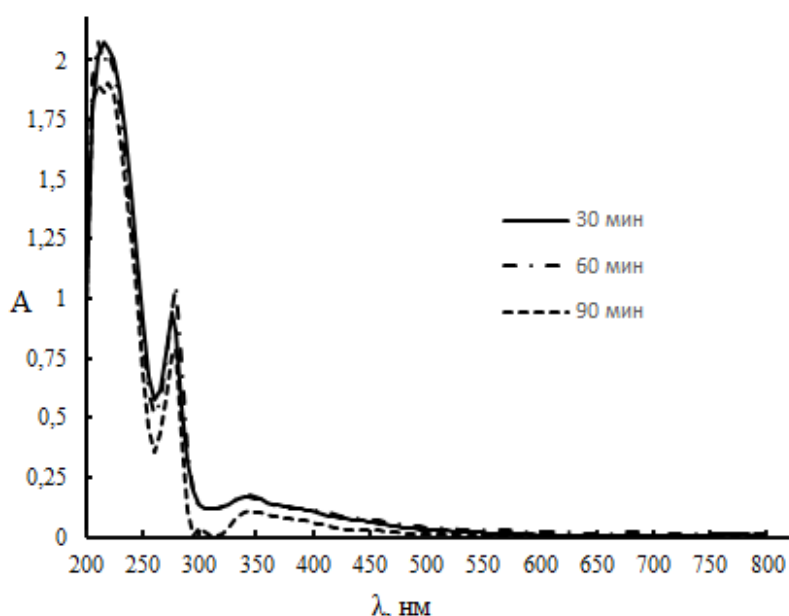


Рис. 5. Электронные спектры термостатированных растворов двойных систем Asc – Glc (40 % EtOH)
 Fig. 5. UV-Vis spectra of the double systems Asc – Glc thermostatted solutions (40 % EtOH)

Таким образом, традиционно используемая для анализа трансформации структуры аскорбиновой кислоты в растворах электронная спектроскопия (*Shinoda et al., 2005; Chuang et al., 2011*) является недостаточно информативной для решения поставленной в работе цели.

Более детальные сведения о закономерностях деструкции аскорбиновой кислоты могут быть получены из анализа ИК-спектров, так как последние содержат характеристичные полосы колебаний карбонильной группы в различном структурном окружении, которое меняется в ходе процессов и дает наиболее подробную информацию о структурных изменениях. Кроме того, в колебательных спектрах полосы поглощения моносахаридов в "карбонильной" области, как известно, не регистрируются. В то же время тонкая структура характерных сигналов колебаний ОН-групп аскорбиновой кислоты в высокочастотной части спектра ($3\,500\text{--}3\,200\text{ см}^{-1}$) теряется на начальных этапах деструкции (трансформация эндиолиного фрагмента) и информацию о развитии процессов анализом данной области уже не удавалось получить (Черепанов, 2021). В связи с чем интервал волновых чисел $1\,800\text{--}1\,600\text{ см}^{-1}$ был выбран основным для анализа изменений в ходе исследуемых реакций.

Анализ динамики изменения профилей ИК-Фурье спектров аскорбиновой кислоты, термостатированной в 96%-м этаноле, не показывает интенсивных полос, характерных для продуктов трансформации (рис. 6).

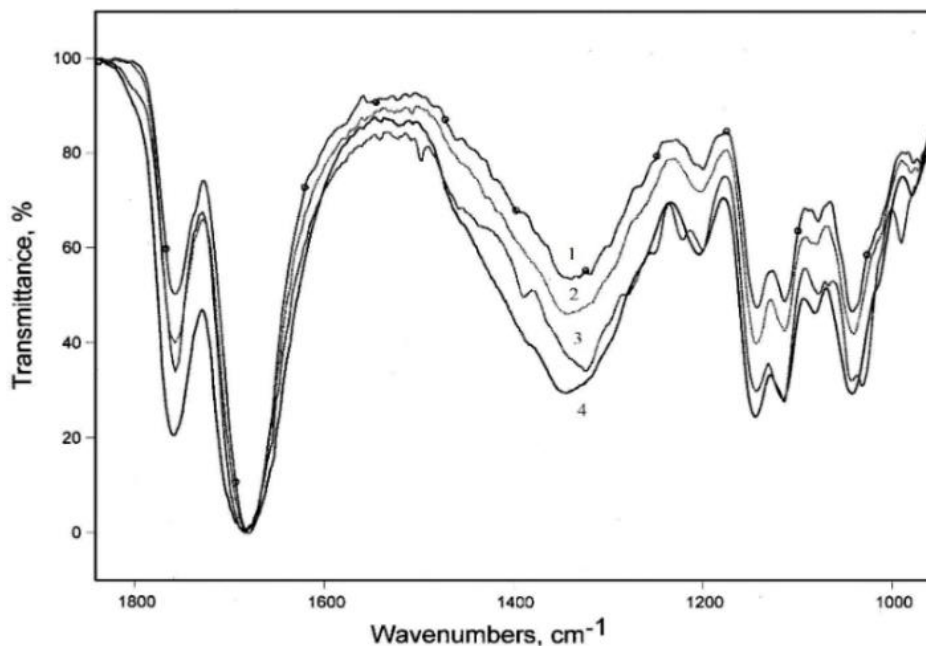


Рис. 6. ИК-Фурье спектры аскорбиновой кислоты, термостатированной в 96 % EtOH в течение:
1 – 0 мин; 2 – 30 мин; 3 – 60 мин; 4 – 90 мин (KBr-подложка)

Fig. 6. Fourier transform infrared spectra of ascorbic acid, thermostatted in 96 % EtOH at duration:
1 – 0 min; 2 – 30 min; 3 – 60 min; 4 – 90 min (KBr plate)

Полосы валентных колебаний кратных связей аскорбиновой кислоты $1\,750\text{ (}\nu_{\text{C=O}}\text{)}$ и $1\,670\text{ (}\nu_{\text{C=C}}\text{)}$ см^{-1} (Li et al., 2010) сохраняют свои положения и интенсивность, как и характерные сигналы в области "фингерпринта" $1\,270$ и $1\,140\text{ см}^{-1}$, относимые к колебаниям $\text{C}_2\text{--O}$ и $\text{C}_3\text{--O+C--O--C}$ соответственно (Li et al., 2010; Chen et al., 2006). Незначительные изменения интенсивности и положения полос $1\,076\text{ (C}_6\text{--O)}$ и $1\,040\text{ (ring)}\text{ см}^{-1}$, вероятно, связаны с кристаллизационными взаимодействиями при удалении растворителя (Spizzirri et al., 2019). В области выше $1\,750\text{ см}^{-1}$ наблюдается очень слабое поглощение, отвечающее образованию небольшого количества продуктов деструкции, вероятно, дегидроаскорбиновой кислоты (Li et al., 2010).

Фрагменты ИК-Фурье спектров термостатированных двойных систем аскорбиновая кислота – D-глюкоза в области кратных связей представлены на рис. 7.

Уже для пробы, отобранной через 30 мин, регистрируется полоса $1\,790\text{ см}^{-1}$, относимая к $\nu_{\text{C=O}}$ дегидро-L-аскорбиновой кислоты и ее производных (Li et al., 2010; Рыбакова и др., 2013), при этом полоса колебаний C=O лактонного кольца аскорбиновой кислоты ($1\,750\text{ см}^{-1}$) изменяет положение. Со временем растет интенсивность двух других карбонильных полос ($1\,760$ и $1\,690\text{ см}^{-1}$), которые относят к валентным колебаниям C=O групп γ -лактонов и карбонильных соединений. Полоса $1\,660\text{ см}^{-1}$, относимая к валентным колебаниям C=C связей, теряет свои положение и интенсивность, что может свидетельствовать о трансформации эндиолиного фрагмента.

Последнее может свидетельствовать о начале развития процессов неферментативного окрашивания (карамелизации), которые тем не менее малоинтенсивны и не отражаются на ИК-Фурье спектрах, перекрываясь

более сильными сигналами. Профили спектров (рис. 8) заметно не изменяются и описанные выше для системы в 96%-м этаноле полосы поглощения регистрируются в тех же положениях.

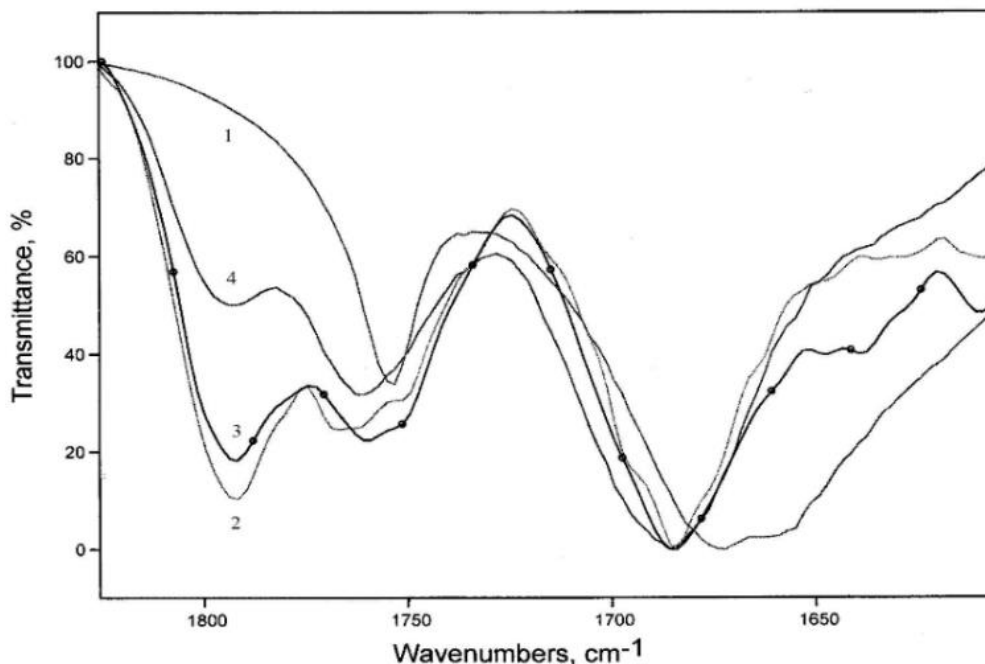


Рис. 7. ИК-Фурье спектры двойных систем Asc – Glc (96 % EtOH), термостатированных в течение: 1 – 0 мин; 2 – 30 мин; 3 – 60 мин; 4 – 90 мин (KBr-подложка)

Fig. 7. Fourier transform infrared spectra of double systems Asc – Glc, thermostatted in 96 % EtOH at duration: 1 – 0 min; 2 – 30 min; 3 – 60 min; 4 – 90 min (KBr plate)

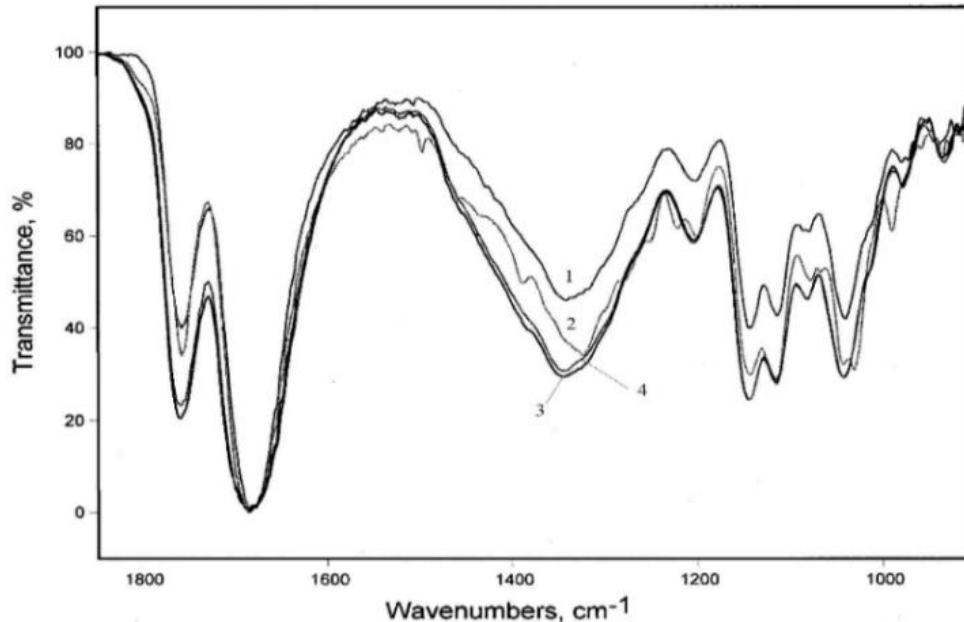


Рис. 8. ИК-Фурье спектры аскорбиновой кислоты, термостатированной в 40 % EtOH в течение: 1 – 0 мин; 2 – 30 мин; 3 – 60 мин; 4 – 90 мин (CaF₂-подложка)

Fig. 8. Fourier transform infrared spectra of ascorbic acid, thermostatted in 96 % EtOH at duration: 1 – 0 min; 2 – 30 min; 3 – 60 min; 4 – 90 min (CaF₂ plate)

Профили колебательных спектров в области кратных связей термостатированных двойных систем аналогичны рассмотренным выше для систем в 96 % EtOH (рис. 9).

Обращает на себя внимание более высокая динамика изменения интенсивности полосы 1790 см⁻¹: через 30 минут термостатирования данная полоса проявляется уже только как плечо на высокочастотном

крыле более интенсивного сигнала 1760 см^{-1} , а к 90 мин термостатирования она практически полностью нивелируется.

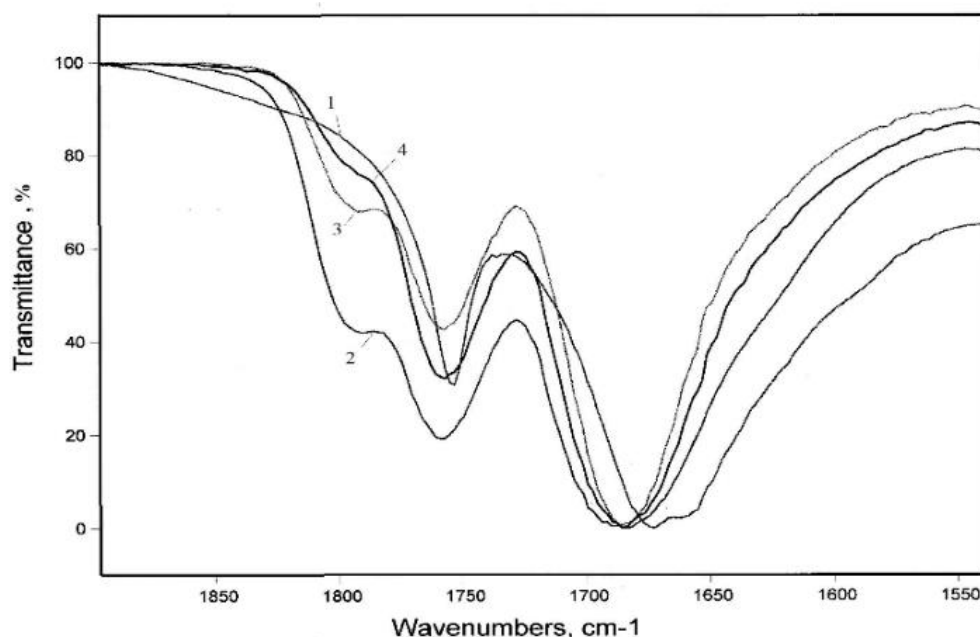


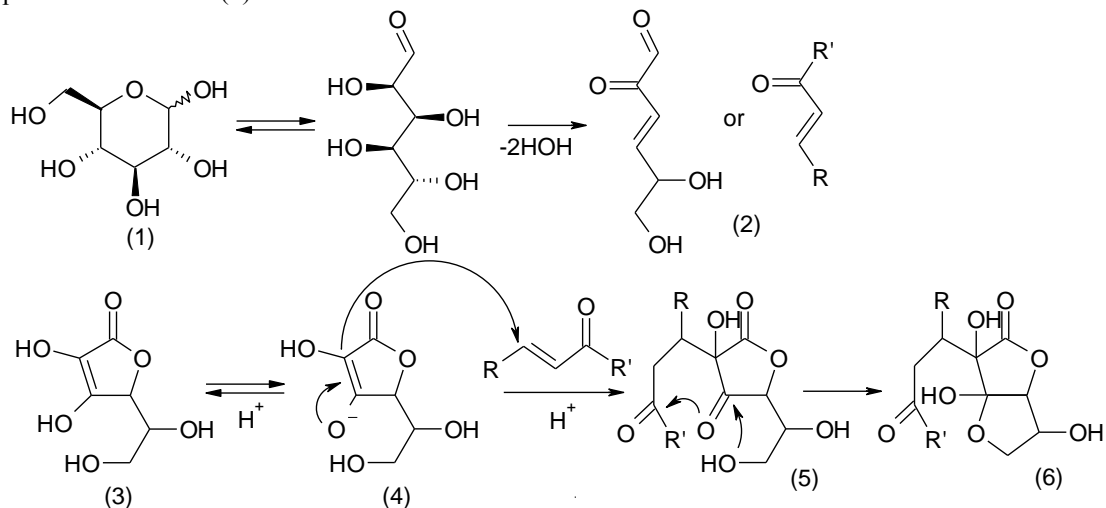
Рис. 9. ИК-Фурье спектры двойных систем Asc – Glc (40 % EtOH), термостатированных в течение:
 1 – 0 мин; 2 – 30 мин; 3 – 60 мин; 4 – 90 мин (CaF₂-подложка)
 Fig. 9. Fourier transform infrared spectra of double systems Asc – Glc, thermostatted in 40 % EtOH at duration:
 1 – 0 min; 2 – 30 min; 3 – 60 min; 4 – 90 min (CaF₂ plate)

Таким образом, анализ полученных данных позволяет прийти к двум общим выводам:
 – в 40%-м этаноле процессы деструкции развиваются быстрее по сравнению с реакциями в 96%-м этаноле;

– в двойных системах Asc – Glc независимо от состава растворителя аскорбиновая кислота быстрее подвергается распаду в сравнении с системами без углевода.

Первый вывод полностью согласуется с литературными данными, полученными авторами (*Chuang et al., 2011*) при изучении двойной системы аскорбиновая кислота – катехин, которые объясняют подобные изменения различием направлений реакций в растворителях разного состава. Данные же касательно второго вывода в литературных источниках разнятся, указывая как на возможность стабилизации (*Birch et al., 1983; Rojas et al., 1997a*), так и на интенсивную деструкцию аскорбиновой кислоты в присутствии углеводов (*Kambo et al., 2012*). Последнее объясняют образованием ускоряющих деструкцию промежуточных продуктов в системах Asc – углеводов, что нам также представляется логичным считать основной причиной влияния моносахаридов на деструкцию аскорбиновой кислоты в растворах.

На основании анализа представленных данных можно предложить следующую схему превращений аскорбиновой кислоты (1) в системах Asc – Glc:



В условиях эксперимента моносахарид (1) претерпевает распад, чему способствует совместное влияние Asc – EtOH (Chuang *et al.*, 2011), давая непредельное сопряженное карбонильное производное – 3,4-дидезокси-3-енгексулозу (2) (Rojas *et al.*, 1997b), способную к присоединению по Михаэлю аскорбат-иона (4). Продукт присоединения (5), являющийся производным дегидроаскорбиновой кислоты ($1\ 790\ \text{см}^{-1}$ в спектрах), далее претерпевает $O_6 \rightarrow C_3$ -циклизацию, что приводит к 3,6-полукеталу 2-замещенного 3-оксо-*L*-гулонолактона (6) ($1\ 760$ и $1\ 690\ \text{см}^{-1}$ в спектрах) (Fodor *et al.*, 1983). Поглощение при 346 нм в электронных спектрах также, вероятно, отвечает структуре (6) (Goldenberg *et al.*, 1994). Недавними исследованиями показано (Tu *et al.*, 2017), что полукетали *L*-гулоно- γ -лактонов типа (6) являются в водных растворах наиболее термодинамически выгодными формами.

Предложенная схема взаимодействий согласуется с динамикой изменения молекулярных спектров: в 96%-м этаноле процессы идут медленнее и вначале продукт (5) превалирует (полоса $1\ 790\ \text{см}^{-1}$), со временем, а также при переходе к 40%-му этанолу реакции развиваются и основным продуктом является (6). Вероятно, возможны дальнейшие трансформации (5) и (6) с образованием более сложных структур (Rojas *et al.*, 1997b; Fodor *et al.*, 1983), о чем свидетельствует некоторое снижение поглощения при 346 нм к 90 мин термостагирования как для растворов 96 %, так и для 40 % EtOH.

Заключение

Изучено поведение двойных систем аскорбиновая кислота – *D*-глюкоза в водно-этанольных средах различного состава (96 % EtOH, 40 % EtOH) в условиях термодеструкции в сравнении с системами без добавок углевода. Показано, что в 40%-м этаноле процессы деструкции развиваются быстрее по сравнению с реакциями в 96%-м этаноле; в двойных системах Asc – Glc независимо от состава растворителя аскорбиновая кислота быстрее вступает в реакции в сравнении с системами без углевода.

На основании данных электронной и колебательной спектроскопии установлено совместное участие аскорбиновой кислоты и моносахарида в реакциях термодеструкции, что сопровождается последовательным образованием производных дегидроаскорбиновой кислоты. Последние являются *L*-гулоно- γ -лактонами с различной степенью замещения, не содержащие эндольных фрагментов аскорбиновой кислоты, и как следствие не обладающие антиоксидантными свойствами.

В результате проведенных исследований показано отсутствие стабилизации аскорбиновой кислоты *D*-глюкозой в форме *O*-производных в изученных двойных системах, что, вероятно, связано с образованием в ходе реакций термодинамически устойчивых производных дегидроаскорбиновой кислоты даже в системах с малым содержанием воды. Дальнейшие исследования планируются в направлении подбора оптимальных условий, позволяющих выделять обладающие редуцирующими свойствами производные аскорбиновой кислоты (либо молекулярные комплексы), в том числе путем варьирования состава растворителя, что позволит получать продукты с антиоксидантной функциональностью.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

- Рыбакова А. В., Слепухин П. А., Ким Д. Г. Однореакторный синтез 3,4-дигидроаскорбиновой кислоты // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Сер. Химия. 2013. Т. 5, № 4. С. 45–48. EDN: REJWMF.
- Черепанов И. С. Карамелизация *L*-арабинозы в присутствии *L*-аскорбиновой кислоты в этанольной среде // Научный журнал НИУ ИТМО. Сер. Процессы и аппараты пищевых производств. 2021. № 3(49). С. 23–29. DOI: <https://doi.org/10.17586/2310-1164-2021-14-3-23-29>. EDN: HRPPGE.
- Birch G. G., Pepper T. Protection of vitamin C by sugars and their hydrogenated derivatives // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 1983. Vol. 31, Iss. 5. P. 980–985. DOI: <https://doi.org/10.1021/jf00119a015>.
- Chen B.-Y., Lee Y.-H., Lin W.-C., Lin F.-H. [et al.]. Understanding the characteristics of *L*-ascorbic acid-montmorillonite nanocomposite: Chemical structure and biotoxicity // Biomedical Engineering: Applications, Basis and Communications. 2006. Vol. 18, Iss. 1. P. 30–36. DOI: <https://doi.org/10.4015/S1016237206000075>.
- Chuang P.-T., Shen S.-C., Wu J. S.-B. Browning in ethanolic solutions of ascorbic acid and catechin // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2011. Vol. 59, Iss. 14. P. 7818–7824. DOI: <https://doi.org/10.1021/jf200817e>.
- Goldenderg H., Jirovetz L., Krajnik P., Mosgoller W. [et al.]. Quantitation of dehydroascorbic acid by the kinetic measurement of a derivatization reaction // Analytical Chemistry. 1994. Vol. 66, Iss. 7. P. 1086–1089. DOI: <https://doi.org/10.1021/ac00079a025>.
- Fodor G., Arnold R., Monacsi T., Karle I. [et al.]. A new role for *L*-ascorbic acid: Michael donor to α,β -unsaturated carbonyl compounds // Tetrahedron. 1983. Vol. 39, Iss. 13. P. 2137–2145. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)91929-5](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)91929-5).

- Kambo N., Upadhyay S. Kinetic behavior of ascorbic acid – fructose browning reaction in alkaline medium // *Indian Journal of Chemical Technology*. 2012. Vol. 19, Iss. 2. P. 128–133.
- Koseki H., Akima C., Ohasi K., Sakai T. Effect of sugars on decomposition and browning of vitamin C during heating storage // *Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi*. 2001. Vol. 48, Iss. 4. P. 268–276. DOI: <https://doi.org/10.3136/nshkkk.48.268>.
- Li M.-C., Wang W.-Y., Zhu W.-X., Ma C.-A. Electrocatalytic oxidation of ascorbic acid on a PPy-HEImTfa/Pt electrode and its mechanism // *Acta Physico-Chimica Sinica*. 2010. Vol. 26, Iss. 12. P. 3212–3216. DOI: <https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB20101218>.
- Markarian S. A., Sargsyan H. R. Electronic absorption spectra of ascorbic acid in water and water-dialkylsulfoxide mixtures // *Journal of Applied Spectroscopy*. 2011. Vol. 78, Iss. 1. P. 6–10. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10812-011-9418-9>. EDN: XMFETL.
- Rojas A. M., Gerschenson L. N. Ascorbic acid destruction in sweet aqueous model systems // *LWT – Food Science and Technology*. 1997a. Vol. 30, Iss. 6. P. 567–572. DOI: <https://doi.org/10.1006/FSTL.1996.0225>.
- Rojas A. M., Gerschenson L. N. Influence of system composition on ascorbic acid destruction at processing temperatures // *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 1997b. Vol. 74, Iss. 3. P. 369–378. DOI: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0010\(199707\)74:3<369::AID-JSFA812>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0010(199707)74:3<369::AID-JSFA812>3.0.CO;2-6).
- Shinoda Y., Komura H., Homma S., Murata M. Browning of model orange juice solution: Factors affecting the formation of decomposition products // *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry*. 2005. Vol. 69, Iss. 11. P. 2129–2137. DOI: <https://doi.org/10.1271/bbb.69.2129>.
- Spizzirri U. G., Garullo G., De Cicco L., Crispini A. [et al.]. Synthesis and characterization of a (+)-catechin and L-(+)-ascorbic acid cocrystal as a new functional ingredient for tea drink // *Heliyon*. 2019. Vol. 5, Iss. 8. Article number: e02291. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02291>.
- Tai A., Aburada M., Ito H. A simple efficient synthesis and biological evaluation of 3-O-ethylascorbic acid // *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry*. 2014. Vol. 78, Iss. 12. P. 1984–1987. DOI: <https://doi.org/10.1080/09168451.2014.946396>.
- Tu Y.-J., Njus D., Schlegel H. B. A theoretical study of ascorbic acid oxidation and HOO[·]/O₂^{·-} radical scavenging // *Organic & Biomolecular Chemistry*. 2017. Vol. 15, Iss. 20. P. 4417–4431. DOI: <https://doi.org/10.1039/C7OB00791D>. EDN: GQETZT.
- Yan S., Luo Y., Zhou B., Ingram D. T. Dual effectiveness of ascorbic acid and ethanol combined treatment to inhibit browning and inactivate pathogens on fresh-cut apples // *LWT – Food Science and Technology*. 2017. Vol. 80. P. 311–320. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.02.021>.
- Yin X., Chen K., Cheng H., Chen X. [et al.]. Chemical stability of ascorbic acid integrated into commercial products: A review on bioactivity and delivery technology // *Antioxidants*. 2022. Vol. 11, Iss. 1. Article number: 153. DOI: <https://doi.org/10.3390/antiox11010153>.
- Zhang W., Huang Q., Yang R., Zhao W. [et al.]. 2-O-D-glucopyranosyl-L-ascorbic acid: Properties, production, and potential application as a substitute for L-ascorbic acid // *Journal of Functional Foods*. 2021. Vol. 82. Article number: 104481. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jff.2021.104481>.

References

- Rybakova, A. V., Slepukhin, P. A., Kim, D. G. 2013. Monoreactor synthesis of 3,4-dithiosemicarbazides of dehydroascorbic acid. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*, 5(4), pp. 45–48. EDN: REJWMF. (In Russ.)
- Cherepanov, I. S. 2021. Caramelization of L-arabinose in the presents of L-ascorbic acid in ethanolic media. *Scientific journal NRU ITMO. Ser. Processes and Food Production Equipment*, 3(49), pp. 23–29. DOI: <https://doi.org/10.17586/2310-1164-2021-14-3-23-29>. EDN: HRPPGE. (In Russ.)
- Birch, G. G., Pepper, T. 1983. Protection of vitamin C by sugars and their hydrogenated dervatives. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 31(5), pp. 980–985. DOI: <https://doi.org/10.1021/jf00119a015>.
- Chen, B.-Y., Lee, Y.-H., Lin, W.-C., Lin, F.-H. et al. 2006. Understanding the characteristics of L-ascorbic acid-montmorillonite nanocomposite: Chemical structure and biotoxicity. *Biomedical Engineering: Applications, Basis and Communications*, 18(1), pp. 30–36. DOI: <https://doi.org/10.4015/S1016237206000075>.
- Chuang, P.-T., Shen, S.-C., Wu, J. S.-B. 2011. Browning in ethanolic solutions of ascorbic acid and catechin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(14), pp. 7818–7824. DOI: <https://doi.org/10.1021/jf200817e>.
- Goldendberg, H., Jirovetz, L., Krajnik, P., Mosgoller, W. et al. 1994. Quantitation of dehydroascorbic acid by the kinetic measurement of a derivatization reaction. *Analytical Chemistry*, 66(7), pp. 1086–1089. DOI: <https://doi.org/10.1021/ac00079a025>.
- Fodor, G., Arnold, R., Monacsi, T., Karle, I. et al. 1983. A new role for L-ascorbic acid: Michael donor to α,β -unsaturated carbonyl compounds. *Tetrahedron*, 39(13), pp. 2137–2145. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)91929-5](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)91929-5).
- Kambo, N., Upadhyay, S. 2012. Kinetic behavior of ascorbic acid – fructose browning reaction in alkaline medium. *Indian Journal of Chemical Technology*, 19(2), pp. 128–133.

- Koseki, H., Akima, C., Ohasi, K., Sakai, T. 2001. Effect of sugars on decomposition and browning of vitamin C during heating storage. *Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi*, 48(4), pp. 268–276. DOI: <https://doi.org/10.3136/nskkk.48.268>.
- Li, M.-C., Wang, W.-Y., Zhu, W.-X., Ma, C.-A. 2010. Electrocatalytic oxidation of ascorbic acid on a PPy-HEImTfa/Pt electrode and its mechanism. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 26(12), pp. 3212–3216. DOI: <https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB20101218>.
- Markarian, S. A., Sargsyan, H. R. 2011. Electronic absorption spectra of ascorbic acid in water and water-dialkylsulfoxide mixtures. *Journal of Applied Spectroscopy*, 78(1), pp. 6–10. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10812-011-9418-9>. EDN: XMFETL.
- Rojas, A. M., Gerschenson, L. N. 1997a. Ascorbic acid destruction in sweet aqueous model systems. *LWT – Food Science and Technology*, 30(6), pp. 567–572. DOI: <https://doi.org/10.1006/FSTL.1996.0225>.
- Rojas, A. M., Gerschenson, L. N. 1997b. Influence of system composition on ascorbic acid destruction at processing temperatures. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 74(3), pp. 369–378. DOI: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0010\(199707\)74:3<369::AID-JSFA812>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0010(199707)74:3<369::AID-JSFA812>3.0.CO;2-6).
- Shinoda, Y., Komura, H., Homma, S., Murata, M. 2005. Browning of model orange juice solution: Factors affecting the formation of decomposition products. *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry*, 69(11), pp. 2129–2137. DOI: <https://doi.org/10.1271/bbb.69.2129>.
- Spizzirri, U. G., Garullo, G., De Cicco, L., Crispini, A. et al. 2019. Synthesis and characterization of a (+)-catechin and L-(+)-ascorbic acid cocrystal as a new functional ingredient for tea drink. *Heliyon*, 5(8). Article number: e02291. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02291>.
- Tai, A., Aburada, M., Ito, H. 2014. A simple efficient synthesis and biological evaluation of 3-O-ethylascorbic acid. *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry*, 78(12), pp. 1984–1987. DOI: <https://doi.org/10.1080/09168451.2014.946396>.
- Tu, Y.-J., Njus, D., Schlegel, H. B. 2017. A theoretical study of ascorbic acid oxidation and HOO·/O2·– radical scavenging. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 15(20), pp. 4417–4431. DOI: <https://doi.org/10.1039/C7OB00791D>. EDN: GQETZT.
- Yan, S., Luo, Y., Zhou, B., Ingram, D. T. 2017. Dual effectiveness of ascorbic acid and ethanol combined treatment to inhibit browning and inactivate pathogens on fresh-cut apples. *LWT – Food Science and Technology*, 80, pp. 311–320. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.02.021>.
- Yin, X., Chen, K., Cheng, H., Chen, X. et al. 2022. Chemical stability of ascorbic acid integrated into commercial products: A review on bioactivity and delivery technology. *Antioxidants*, 11(1). Article number: 153. DOI: <https://doi.org/10.3390/antiox11010153>.
- Zhang, W., Huang, Q., Yang, R., Zhao, W. et al. 2021. 2-O-D-glucopyranosyl-L-ascorbic acid: Properties, production, and potential application as a substitute for L-ascorbic acid. *Journal of Functional Foods*, 82. Article number: 104481. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jff.2021.104481>.

Сведения об авторах

Черепанов Игорь Сергеевич – ул. Университетская, 1, г. Ижевск, Удмуртская Республика, Россия, 426034; Удмуртский государственный университет, канд. хим. наук, доцент;
e-mail: cherchem@mail.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0880-5474>

Igor S. Cherepanov – 1 Universitetskaya Str., Izhevsk, Udmurt Republic, Russia, 426034;
Udmurt State University, Cand. Sci. (Chemistry), Associate Professor;
e-mail: cherchem@mail.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0880-5474>

Мухдарова Эльнара Ширали кызы – ул. Университетская, 1, г. Ижевск, Удмуртская Республика, Россия, 426034; Удмуртский государственный университет, студент;
e-mail: mukhdarova@list.ru

El'nara Sh. Mukhdarova – 1 Universitetskaya Str., Izhevsk, Udmurt Republic, Russia, 426034;
Udmurt State University, Student; e-mail: mukhdarova@list.ru