

УДК 664.1: 543.2
DOI 10.29141/2500-1922-2023-8-2-8
EDN NLPDBD

Изучение процессов образования и строения молекулярного конъюгата в системе *L*-аскорбиновая кислота – изомальтит

И.С. Черепанов¹✉, В.А. Третьякова¹

¹Удмуртский государственный университет, г. Ижевск, Российская Федерация

✉ cherchem@mail.ru

Ключевые слова:

L-аскорбиновая кислота;

изомальтит;

молекулярный конъюгат;

электронная спектроскопия;

ИК-Фурье

спектроскопия

Реферат

Образование молекулярных комплексов *L*-аскорбиновой кислоты с различными биологически активными веществами открывает пути к получению препаратов нового типа, перспективных к применению в фармацевтической, пищевой и косметической промышленности. В настоящей работе изучена возможность получения конъюгата *L*-аскорбиновой кислоты с изомальтитом в водно-этанольной (40 %) среде. Методика выделения целевого продукта предполагает термостатирование раствора, содержащего эквимольные количества (0,001 моль) компонентов (50 °С, 1 ч), с последующим медленным удалением растворителя в течение 24 ч (25 °С). Динамика процессов образования изучена методами молекулярной спектроскопии посредством последовательного отбора проб. Значения оптической плотности при 350 нм в электронных спектрах и положение полос 1 674 и 1 754 см⁻¹ в ИК-Фурье спектрах растворов свидетельствуют об отсутствии деструкции компонентов в ходе термостатирования. Полученная после удаления растворителя сиропообразная масса, содержащая значительные количества растворителя, при ее обработке четыреххлористым углеродом или диэтиловым эфиром выкристаллизовывает порошок желтоватого цвета (0,32 г, $T_{пл}$ 146,6 °С), строение которого исследовалось методом ИК-Фурье спектроскопии. Спектры регистрировались в режиме пропускания (в таблетках KBr) и с применением метода диффузионного отражения, что позволило фиксировать характерные для образования молекулярных комплексов изменения в положениях полос поглощения. Спектры пропускания высокочастотной области свидетельствуют об участии в конъюгации с аскорбиновой кислотой 1-О-гликозилированного компонента изомальтита. Смещения полос колебаний связей С=C, С=О и С=О–Н в спектре диффузионного отражения выделенного продукта относительно их положения в спектрах исходных компонентов в низкочастотную область указывают на взаимодействие эндиольного фрагмента аскорбиновой кислоты с вторичными ОН-группами ациклической составляющей изомальтита. Структурные аналоги изученного молекулярного конъюгата являются перспективными антиокислительными препаратами, что обуславливает актуальность дальнейшего изучения их свойств.

Для цитирования: Черепанов И.С., Третьякова В.А. Изучение процессов образования и строения молекулярного конъюгата в системе *L*-аскорбиновая кислота – изомальтит // Индустрия питания / Food Industry. 2023. Т. 8, № 2. С. 73–83. DOI: 10.29141/2500-1922-2023-8-2-8. EDN: NLPDBD.

Дата поступления статьи: 9 февраля 2023 г.

Formation and Structure Research of a Molecular Conjugate in the L-Ascorbic Acid – Isomaltite System

Igor S. Cherepanov¹✉, Viktoria A. Tretyakova¹

¹Udmurt State University, Izhevsk, Russian Federation

✉ cherchem@mail.ru

Keywords:

L-ascorbic acid;
isomaltite;
molecular conjugate;
electron spectroscopy;
IR-Fourier spectroscopy

Abstract

The formation of L-ascorbic acid molecular complexes with various biologically active substances opens the way to the production of a new drug type promising for the pharmaceutical, food and cosmetic industries use. The research concerns the possibility study of obtaining a conjugate of L-ascorbic acid with isomaltite in an aqueous ethanol (40 %) medium. The method of the target product isolating involves thermostating a solution containing equimolar amounts (0.001 mmol) of components (50 °C, 1 hour), followed by slow solvent removal for 24 hours (25 °C). The authors examined formation processes dynamics by molecular spectroscopy methods through sequential sampling. The optical density values at 350 Nm in the electronic spectra and 1,674 and 1,754 cm⁻¹ bands position in the IR-Fourier solution spectra indicate the components destruction absence during thermostate control. When treated with carbon tetrachloride or diethyl ether, the syrupy mass obtained after solvent removal containing significant solvent amounts crystallizes a yellowish powder (0.32 g, ice point at 146.6 °C). A man studied its structure by the IR-Fourier spectroscopy. The authors recorded the spectra in the transmission mode (in the KBr tablets) and using the diffusion reflection method enabling to record changes in the absorption bands characteristic positions of the molecular complex formation. The transmission spectra of the high-frequency area indicate the 1-O-glycosylated isomaltite component involvement in the conjugation with ascorbic acid. The shifts of the C=C, C–O and C–O–H bond oscillation bands in the diffusion reflection spectrum of the isolated product relative to their position in the initial component spectra in the low-frequency area indicate the endiol ascorbic acid fragment interaction with the secondary OH groups of the acyclic isomaltite component. Structural analogues of the studied molecular conjugate are promising antioxidant preparations. This determines the further study relevance of its properties.

For citation: Igor S. Cherepanov, Viktoria A. Tretyakova. Formation and Structure Research of a Molecular Conjugate in the L-Ascorbic Acid – Isomaltite System. *Индустрия питания*/Food Industry. 2023. Vol. 8, No. 2. Pp. 73–83. DOI: 10.29141/2500-1922-2023-8-2-8. EDN: NLPDBD.

Paper submitted: February 9, 2023

Введение

В последние несколько лет существенно возрос интерес к изучению молекулярных комплексов L-аскорбиновой кислоты с различными биоактивными веществами, в частности катехинами [1], антоцианами [2], металлополимерами [3], протеинами [4], углеводами [5], природными карбоновыми кислотами [6]; описаны комплексы внедрения с ксилотриозаном и циклодекстрином [7; 8]. Образующиеся конъюгаты проявляют широкий спектр биологической активности при введении в пищевые системы, косметические препараты и др. [1; 3; 4]. Так, инкапсуляция аскорбиновой кислоты в природные углеводные биополимеры позволяет получить антиоксиданты с пролонгированным действием [4; 5], при этом

межмолекулярная ассоциация аскорбиновой кислоты с некоторыми витаминами (например, токоферолами) приводит к синергетическому антиокислительному действию [2; 6; 9]. Молекулярные комплексы аскорбиновой кислоты с катехинами и антоцианами – стабилизаторы полифенольного комплекса в чайных напитках [1; 2]; описаны прооксидантные свойства конъюгатов аскорбиновой кислоты с металлокомплексами [3–5]. Также предполагается, что активность аскорбиновой кислоты как кофактора по отношению к некоторым ферментам может быть обусловлена взаимодействием с природными аминокислотами. С позиций обратного влияния на активность аскорбиновой кислоты блокиров-

ка C₂-C₃-ендиольного фрагмента посредством образования водородных связей подавляет ее окислительную деструкцию [5] (рис. 1).

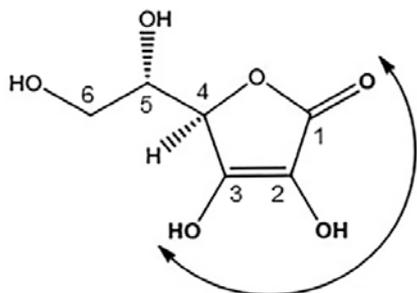


Рис. 1. Блокировка C₂-C₃-ендиольного фрагмента аскорбиновой кислоты
Fig. 1. C₂-C₃-Endiol Fragment Inhibition of Ascorbic Acid

В связи с этим актуальным представляется получение и выделение продуктов конъюгации аскорбиновой кислоты с веществами, способными к образованию достаточно прочных межмолекулярных водородных связей.

Ранее нами было изучено поведение двойной системы L-аскорбиновая кислота – D-глюкоза [9], установлено активирующее действие углевода на деструкцию аскорбиновой кислоты, что не позволило выделить продукт конъюгации с блокированным эндиольным фрагментом. Причиной описанного поведения является деградация глюкозы с образованием продуктов конденсации с аскорбиновой кислотой, что существенно трансформирует ее структуру. Таким образом, дополнительным требованием к H-связывающему аскорбиновую кислоту компоненту выступает его инертность в отношении реакций окислительного и термораспада; такому условию отвечают многоатомные спирты углеводной природы [5].

Одним из наиболее эффективных для данных целей веществом является изомальтит – эквимольная смесь 1-O-α-D-глюкопиранозил-D-манни-

та (Iso-m) и 6-O-α-D-глюкопиранозил-D-сорбита (Iso-s) [10] (рис. 2). В частности, показана возможность связывания аскорбиновой кислоты изомальтитсодержащими твердыми композитами [11], что, вероятно, связано с большим числом OH-групп в различной геометрической (циклической и ациклической) конфигурации [12].

В связи с этим целью настоящей работы являлось изучение процессов образования, строения и свойств молекулярного конъюгата, образующегося в системе L-аскорбиновая кислота – изомальтит.

Объекты и методы исследования

Получение молекулярного конъюгата. Целевые процессы осуществляли термостатированием водно-этанольных (40 % EtOH, «Merck») растворов, содержащих эквимольные количества (0,001 моль) L-аскорбиновой кислоты (Asc) (ч.д.а.) и изомальтита (Iso) (ч.д.а.), в колбах с обратным холодильником при 50 °С в течение 1 ч [13].

Динамика процессов. Через 20; 40 и 60 мин от начала термостатирования пробы растворов капиллярной пипеткой наносили в виде капли на солевые подложки CaF₂, которые высушивали струей воздуха до образования равномерной тонкой пленки [9]. Для сравнения аналогичным образом проводили процессы с L-аскорбиновой кислотой без введения изомальтита. Колебательные спектры полученных пленок регистрировали на ИК-Фурье спектрометре ФСМ-2201 (ООО «Инфраспек», Санкт-Петербург, Россия) в интервале волновых чисел 4000–860 см⁻¹ с разрешением по волновому числу 4 см⁻¹ при 40 сканах относительно чистых CaF₂-подложек. Итоговые спектры обрабатывали в программе FSpec 4.3.0.9. Дополнительно через аналогичные временные интервалы отбирали пробы (0,5 мл), которые разбавляли растворителем в соотношении 1:10, и регистрировали электронные спектры растворов на спектрофотометре СФ-2000

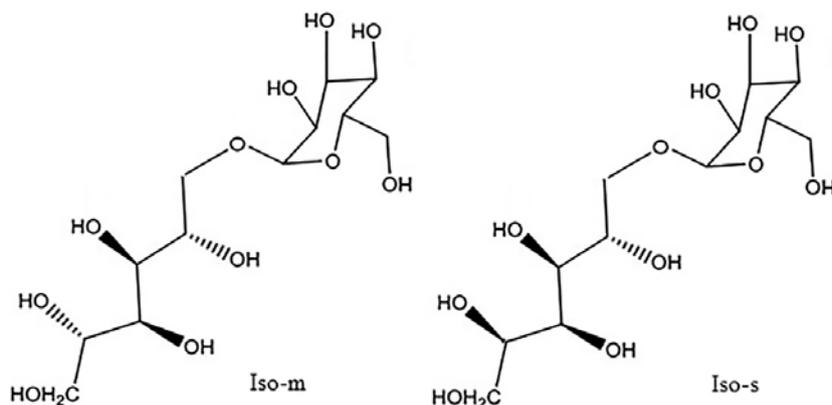


Рис. 2. Конфигурации изомальтита
Fig. 2. Isomaltite Configurations

(ОКБ «Спектр», Россия) в кварцевых кюветках ($l = 1$ см) в интервале длин волн 200–800 нм с шагом 5 нм. Спектры обрабатывали в программе Excel.

Выделение конъюгата. Медленное удаление растворителя из раствора по окончании термостатирования в течение 24 ч [13] приводило к образованию маслообразного продукта, добавление к которому 5 мл CCl_4 или диэтилового эфира (х.ч.) позволило (после испарения растворителя) получить порошок желтоватого цвета (0,32 г, $T_{пл}$ 146,6 °С) (рис. 3).

Изучение структуры конъюгата. Температуру плавления твердого продукта определяли методом нагревания в капиллярах в колбах Кьельдаля по результатам трех измерений. Колебательные спектры регистрировали в режиме пропускания (1:200 КВг, 40 сканов, интервал волновых чисел 4000–400 $см^{-1}$, разрешение по волновому числу 4 $см^{-1}$), для детализации структурных особенностей дополнительно регистрировали спектры диффузионного отражения (1:20 КВг, 150 сканов, интервал волновых чисел 4000–400 $см^{-1}$, разрешение по волновому числу 4 $см^{-1}$, background – КВг) с использованием приставки диффузионного отражения ПДО (ООО «Инфраспек», Россия). ИК-спектр первичного продукта термостатирования регистрировали в режиме пропускания (пленка между

КВг-пластинами, 40 сканов, интервал волновых чисел 4000–400 $см^{-1}$, разрешение по волновому числу 4 $см^{-1}$, background – КВг-пластины). Итоговые спектры обрабатывали в программе FSpec 4.3.0.9.

Результаты исследования и их обсуждение

Изучение динамики поведения исследуемой двойной системы методом УФ-спектроскопии показывает отсутствие инициирования трансформации аскорбиновой кислоты в присутствии изомальтита (см. таблицу). Первичные продукты окислительной деструкции аскорбиновой кислоты интенсивно поглощают в интервале длин волн 340–360 нм [9]: оптическая плотность исследуемых растворов в системах Asc и Asc + Iso остается практически на одном уровне.

Колебательные спектры реакционных систем (рис. 4) подтверждают стабильность аскорбиновой кислоты в растворах в присутствии изомальтита.

В частности, полосы валентных колебаний 1754 $см^{-1}$ ($\nu_{C=O}$) и 1674 $см^{-1}$ ($\nu_{C_2=C_3} + \nu_{C_1=O}$) [14; 15] не изменяют своего положения, что указывает на отсутствие трансформации эндоольного фрагмента аскорбиновой кислоты [9]. Изомальтит не имеет полос поглощения в области валентных колебаний кратных связей, за исключением слабых полос деформационных ОН-колебаний [12].



Рис. 3. Внешний вид выделенных продуктов:

1 – первичный продукт после термостатирования; 2 – конечный продукт

Fig. 3. Appearance of the Selected Products: 1 – Primary Product after Thermostate Control; 2 – Final Product

Оценка динамики поведения двойной системы Asc – Iso в сопоставлении с Asc по значениям A_{350} *
Dynamics Evaluation of the Asc – Iso Dual System Behavior Compared to the Asc One with Ranking A_{350} *

Система	0 мин	20 мин	40 мин	60 мин
Asc	0,49	0,52	0,52	0,47
Asc + Iso	0,48	0,49	0,45	0,46

Примечание. * Значения A_{350} представлены как среднее арифметическое из трех измерений.

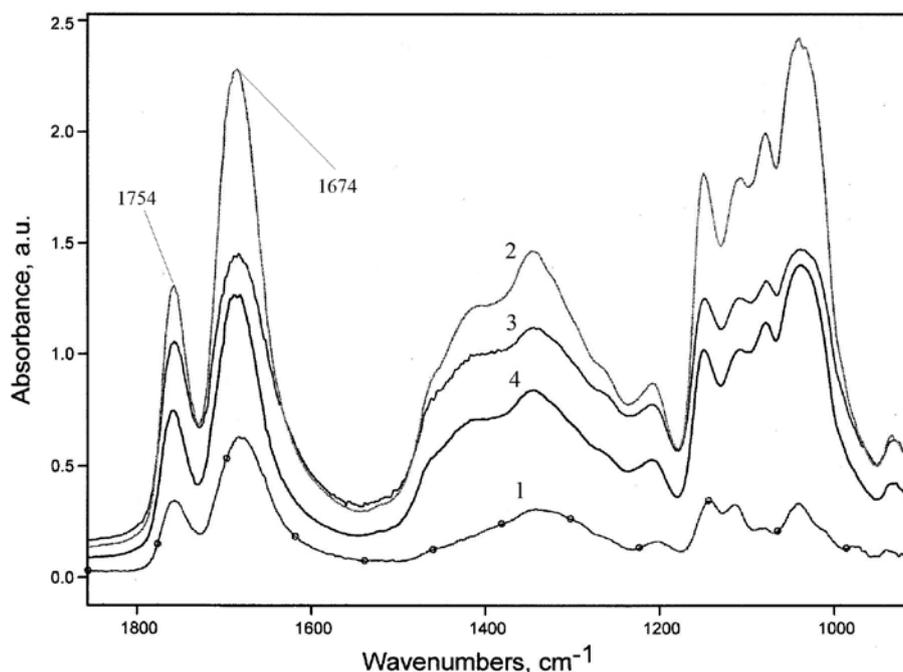


Рис. 4. ИК-Фурье спектры двойных систем Asc – Iso при различной продолжительности термостатирования (тонкая пленка на CaF₂-подложке) в сопоставлении со спектром Asc: 1 – Asc; 2 – 20 мин; 3 – 40 мин; 4 – 60 мин
Fig. 4. IR-Fourier Spectra of Dual Asc – Iso Systems with Different Duration of Temperature Control (Thin Film on the CaF₂ Substrate) Compared to the Asc Spectrum: 1 – Asc; 2 – 20 min; 3 – 40 min; 4 – 60 min

Колебательный спектр первичного продукта термостатирования (рис. 3, позиция 1) представлен на рис. 5; визуальная оценка и размытый характер полос в спектре свидетельствуют о присутствии значительного количества растворителя (этанола), способного к совместному выделению с изомальтитом [16].

В частности, на фоне сигналов компонентов исследуемой системы фиксируются полосы 2 874 и 1 380 см⁻¹ (ν_{CH} и δ_{CH} этанола [16]), что подтверждает наличие связанного EtOH, предполагая необходимость удаления последнего для получения порошкообразного продукта (рис. 3, позиция 2).

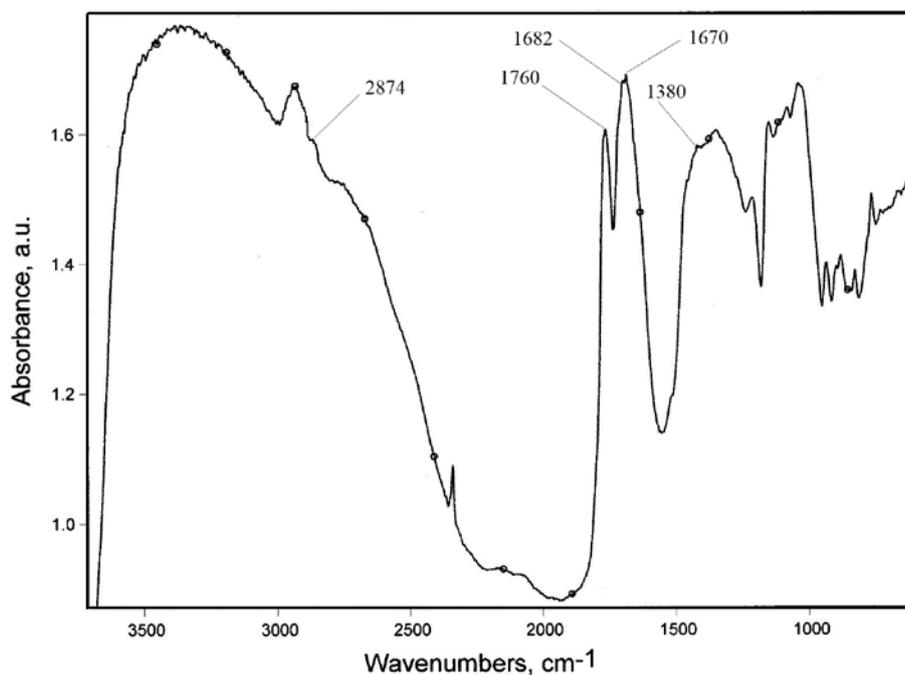


Рис. 5. ИК-Фурье спектр первичного продукта термостатирования
Fig. 3. IR-Fourier Spectrum of the Primary Thermostating Product

Слаборазрешенные широкие сигналы в спектре в совокупности со смещением полос валентных C=O и C=C-колебаний ($1\ 760$ и $1\ 682\ \text{см}^{-1}$) свидетельствуют о развитой системе межмолекулярных связей [5; 6], затрудняющей идентификацию и изучение свойств продукта, что потребовало дополнительной очистки системой неполярных растворителей.

Выделенный в порошкообразной форме конечный продукт изучали методом колебательной спектроскопии, фрагмент высокочастотной области его ИК-Фурье спектра в сопоставлении со спектрами исходных веществ представлен на рис. 6.

Основные изменения полос Asc наблюдаются для пика $3\ 220\ \text{см}^{-1}$ ($\nu_{\text{H}_2\text{O}_2}$) [17], практически нивелирующегося в спектре продукта, что указывает на участие фрагмента C₂-OH в образовании связей. Остальные сигналы OH-групп Asc ($3\ 540$ при C₆, $3\ 420$ при C₃, $3\ 310$ при C₅) только снижают свою интенсивность, оставаясь неизменными по частоте. В спектре Iso полоса $3\ 524\ \text{см}^{-1}$ относится к ν_{OH} Iso-s [12], тогда как полосы $3\ 435$ и $3\ 365\ \text{см}^{-1}$ относятся к ν_{OH} Iso-m [12; 16]. Последние две практически полностью теряют свою интенсивность, свидетельствуя об участии в образовании комплекса преимущественно 1-O- α -D-глюкопиранозил-D-маннита.

Более детальная информация о характере взаимодействия компонентов была получена анализом среднечастотной области спектров.

Сопоставление спектров чистых компонентов (Asc и Iso) со спектром твердого продукта (рис. 3, позиция 2), выделенного из реакционной системы Asc – Iso (рис. 7), не показывает интенсивных полос в спектре 3, не проявляющихся в спектрах 1 и 2, что указывает на отсутствие прямого химического взаимодействия компонентов [10].

При этом наиболее интенсивные полосы в спектре продукта представлены сигналами аскорбиновой кислоты ($1\ 321\ \text{см}^{-1} - \nu_{\text{C}_2-\text{O}}$; $1\ 274\ \text{см}^{-1} - \omega_{\text{CH}} + \delta_{\text{C}_2-\text{OH}}$; $1\ 142\ \text{см}^{-1} - \nu_{\text{C}_3-\text{O}} + \delta_{\text{C}_5-\text{OH}}$; $1\ 026\ \text{см}^{-1} - \delta_{\text{ring}}$) [3; 7; 14; 15], тогда как присутствие фрагментов изомальтита в конъюгате подтверждается наличием сигналов производных углеводов ациклической (плечо $1\ 170\ \text{см}^{-1} - \nu_{\text{COH}}$, ν_{COC}) и циклической α -аномерной форм (полоса $935\ \text{см}^{-1} - \nu_{\text{COC ring}}$) [16].

Следует отметить, что полосы, относимые к потенциально формирующимся в ходе термовоздействия фуранозным ангидроформам изомальтита ($1\ 150$; $1\ 105\ \text{см}^{-1}$) [18], в спектре 3 не фиксируются.

Сопоставление спектров 1–3 (рис. 7) не обнаруживает существенных изменений в положении характеристических полос, тем не менее интенсивность ряда сигналов снижается по отношению к таковой в спектрах исходных веществ. В отличие от методик растирания и прессования образца в KBr-таблетки, регистрация спектров диффузионного отражения не требует активного воздействия на пробу, что позволяет избежать

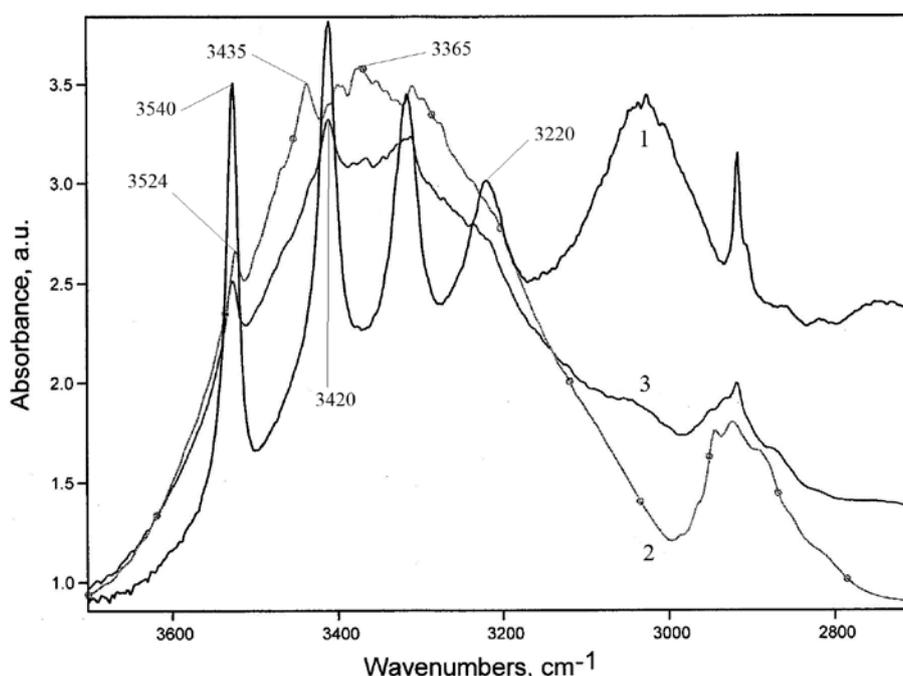


Рис. 6. Фрагменты ИК-Фурье спектров высокочастотной области аскорбиновой кислоты (1), изомальтита (2) и конъюгата Asc – Iso (3) (таблетки KBr, 1:200)

Fig. 6. IR-Fourier Spectra Fragments of the High-Frequency Ascorbic Acid (1), Isomaltite (2) and the Asc – Iso Conjugate (3) (KBr Tablets, 1:200) Area

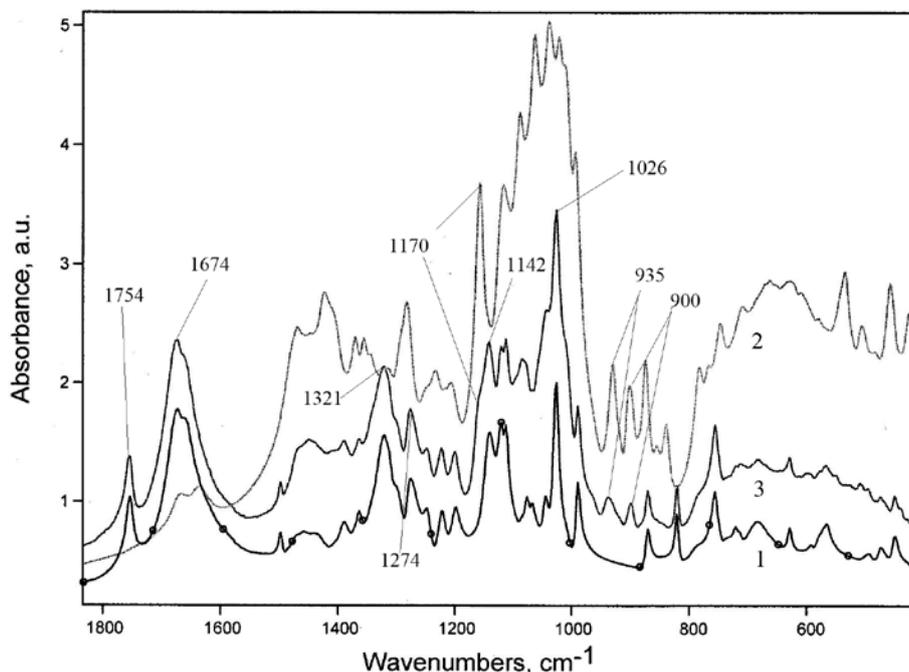


Рис. 7. ИК-Фурье спектры аскорбиновой кислоты (1), изомальтита (2) и конъюгата Asc – Iso (3) (таблетки KBr, 1:200)
Fig. 7. IR-Fourier Spectra of Ascorbic Acid (1), Isomaltite (2) and the Asc – Iso Conjugate (3) (KBr Tablets, 1:200)

взаимодействия образца с KBr-матрицей, исключить аморфизацию, сохранить недостаточно прочные структурные связи в исследуемом молекулярном конъюгате [19; 20]. Анализ спектра диффузионного отражения показывает смещение ряда сигналов в низкочастотную область, что позволяет оценить характер связывания компонентов в молекулярном комплексе [21] (рис. 8).

В частности, наблюдаются смещения полосы колебаний связей C_2-O ($1\ 321 \rightarrow 1\ 313\ cm^{-1}$) и C_3-O ($1\ 142 \rightarrow 1\ 135\ cm^{-1}$), а также деформационных колебаний фрагмента C_2-OH ($1\ 274 \rightarrow 1\ 268\ cm^{-1}$) аскорбиновой кислоты. Следует также отметить перераспределение интенсивности полос $1\ 674$ и $1\ 657\ cm^{-1}$ ($\nu_{C=C}$) в пользу последней, что дополнительно указывает на вовлечение обеих OH-

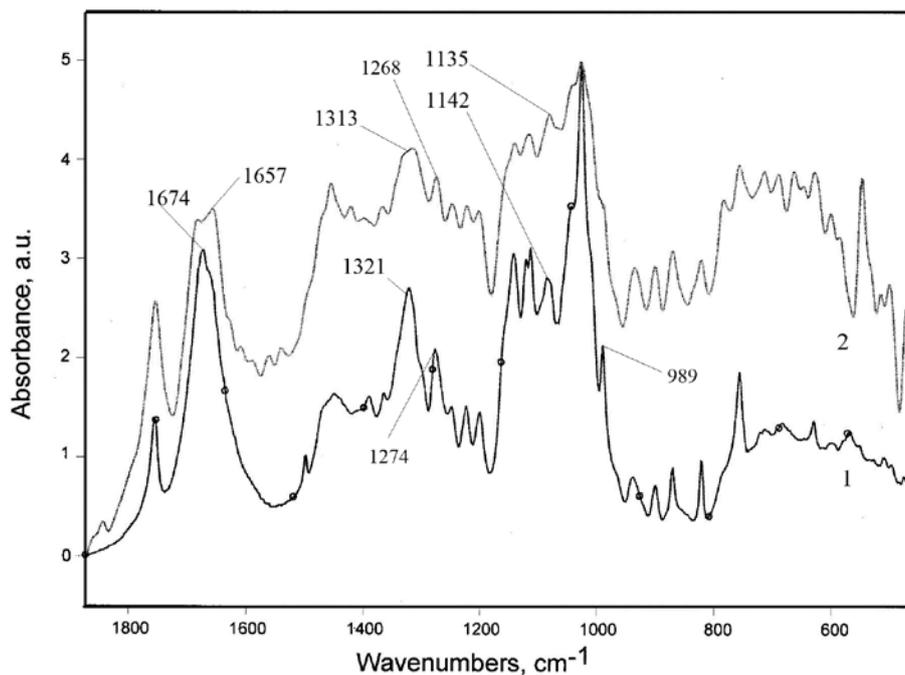


Рис. 8. ИК-Фурье спектры пропускания (1) и диффузионного отражения (2) конъюгата Asc – Iso
Fig. 8. IR-Fourier Transmission Spectra (1) and Diffusion Reflection (2) of the Asc – Iso Conjugate

групп эндиолиного фрагмента в образование молекулярного комплекса [3]. Изменение интенсивности полосы 989 см^{-1} ($\nu_{\text{CH}_2} + \nu_{\text{C}_5-\text{O}_5}$), вероятно, связано с конформационными взаимодействиями [14].

Можно также предположить, что понижение интенсивности полосы $1\ 170 \text{ см}^{-1}$ в спектре 2, относимое к валентным колебаниям вторичных С–ОН открытой цепи изомальтита [16], свидетельствует о взаимодействии Asc – Iso посредством ациклической составляющей последнего.

Полосы циклической составляющей спирта – α -пиранозного цикла (935 см^{-1} , ν_{COC} ; 771 см^{-1} , δ_{ring}) и вторичных экваториальных ОН-групп цикла ($1\ 023 \text{ см}^{-1}$, ν_{COH} с наложением ν_{COC} аскорбиновой кислоты) свои положения и интенсивность практически не изменяют. Последнее подтверждается данными авторов [5], согласно которым ОН-группы циклических фрагментов углеводов и их производных не принимают участие в образовании молекулярных конъюгатов, вероятно, по причине пространственных затруднений.

Индивидуальность выделенного продукта дополнительно подтверждена оценкой его температуры плавления в сопоставлении с температу-

рами плавления компонентов. При нагревании механической смеси исходных веществ происходит их последовательное плавление в соответствии со значениями $T_{\text{пл}}$ [22], точка плавления при образовании молекулярного комплекса смещается, что подтверждается данными эксперимента ($T_{\text{пл}} 146,6 \text{ }^\circ\text{C}$).

Молекулярное моделирование позволило авторам [23] получить преимущественные конформации диастереомерных компонентов изомальтита, подтвержденные данными дифракционных методов (рис. 9).

Как видно из рис. 9, Iso-m характеризуется пространственно более выгодным расположением *син*-ОН-групп в сравнении расположением вторичных ОН-функций в зигзагообразной конформации Iso-s, что облегчает конъюгацию первого с плоским эндиолиным фрагментом аскорбиновой кислоты.

На основании полученных результатов с учетом литературных данных [1; 5; 6] можно предположить схему строения изученного молекулярного конъюгата, образованного вторичными ОН-группами Iso-m и фрагментами C_2 -ОН и C_3 -О аскорбиновой кислоты (рис. 10).

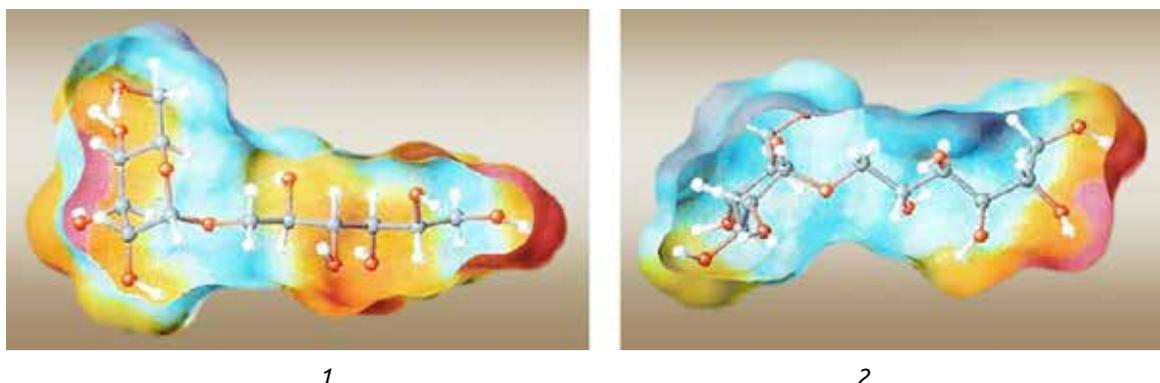


Рис. 9. Молекулярные модели диастереомерных компонентов изомальтита: 1 – Iso-m; 2 – Iso-s [24]
Fig. 9. Molecular Models of Diastereomeric Isomaltite Components: 1 – Iso-m; 2 – Iso-s [24]

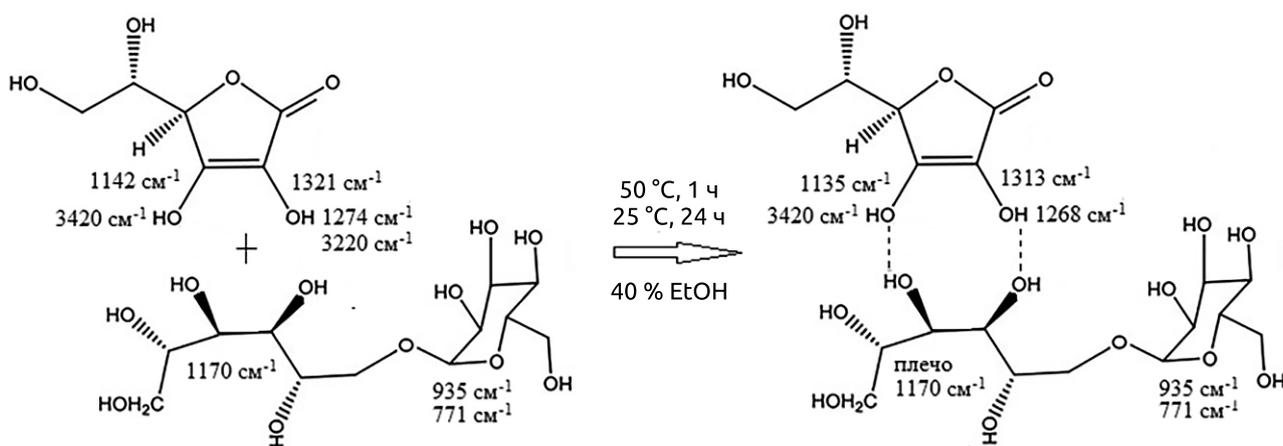


Рис. 10. Предполагаемая схема строения молекулярного конъюгата Asc – Iso
Fig. 10. Prospective Structure Scheme of the Asc – Iso Molecular Conjugate

Аскорбиновая кислота является важным компонентом пищевых и косметических препаратов, обуславливающим их защитные свойства [24]; последнее, в свою очередь, зависит от состояния дисперсной системы в целом. В связи с этим на следующем этапе данного исследования планируется изучить возможность получения суспензий выделенного продукта в глицерине, а также исследовать их строение и свойства. В целом же можно отметить, что изученный молекулярный конъюгат Asc – Iso, содержащий аскорбиновую кислоту в менее реакционноспособной форме в сравнении со свободной Asc, сохраняет заметную антиокислительную активность и, как следствие, возможность его применения в качестве полноценного антиоксиданта. Кроме того, достаточная лабильность межмолекулярных связей в условиях термических воздействий позволяет обеспечивать образование продуктов ферментативного окрашивания, обуславливающих вкусовые и цветовые характеристики пищевых систем.

Заключение

Изучено поведение системы аскорбиновая кислота – изомальтит в водно-этанольной (40 % EtOH) среде; предложена методика выделения твердого продукта из реакционной системы в форме порошка желто-белого цвета ($0,32 \text{ г}$, $T_{пл} 146,6 \text{ }^\circ\text{C}$).

Методами электронной и колебательной спектроскопии показано, что интенсификация деградации аскорбиновой кислоты в присутствии изомальтита при совместном термостатировании не наблюдается.

Анализ колебательных спектров выделенного твердого продукта не обнаруживает полос, свидетельствующих о химической реакции между компонентами системы с образованием новых соединений.

Спектры пропускания высокочастотной области свидетельствуют об участии в конъюгации с аскорбиновой кислотой 1-О-гликозилированного компонента изомальтита (производного маннитола).

Сопоставление профилей колебательных спектров пропускания и диффузионного отражения исходных веществ и выделенного продукта подтверждает образование молекулярного конъюгата, формирующегося посредством взаимодействия эндиольного фрагмента аскорбиновой кислоты и ациклической структурной составляющей изомальтита.

Структурные аналоги изученного молекулярного конъюгата, согласно литературным данным, являются перспективными антиокислительными препаратами, что предполагает актуальность дальнейшего изучения их свойств.

Библиографический список

1. Spizzirri, U.; Garullo, G.; De Cicco, L., 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>.
2. Levy, R.; Okun, Z.; Shpigelman, A. The Influence of Chemical Structure and the Presents of Ascorbic Acid on Anthocyanins Stability and Spectral Properties in Purified Model Systems. *Foods*. 2019. Vol. 8. Iss. 6. Article Number: 207. DOI: <https://doi.org/10.3390/foods8060207>.
3. Amaladhas, T.; Thavamani, S. Synthesis, Characterization and Catalytic Activity of Transition Metal Complexes of Ascorbic Acid Encapsulation in Fly Ash-Based Zeolite. *Advanced Materials Letters*. 2013. Vol. 4. Pp. 688–695. DOI: <https://doi.org/10.5185/amlett.2013.1406>.
4. Chanphai, P.; Tajmir-Riahi, H. Conjugation of Vitamin C with Serum Proteins: a Potential Application for Vitamin Delivery. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2019. Vol. 137. Pp. 966–972. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.07.059>.
5. Palanisamy, V.; Sanphui, P.; Palanisamy, K., et al. Design of Ascorbic Acid Eutectic Mixtures with Sugars to Inhibit Oxidative Degradation. *Frontiers in Chemistry*. 2022. Vol. 10. Article Number: 754269. DOI: <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.754269>.

Bibliography

1. Spizzirri, U.; Garullo, G.; De Cicco, L., 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>.
2. Levy, R.; Okun, Z.; Shpigelman, A. The Influence of Chemical Structure and the Presents of Ascorbic Acid on Anthocyanins Stability and Spectral Properties in Purified Model Systems. *Foods*. 2019. Vol. 8. Iss. 6. Article Number: 207. DOI: <https://doi.org/10.3390/foods8060207>.
3. Amaladhas, T.; Thavamani, S. Synthesis, Characterization and Catalytic Activity of Transition Metal Complexes of Ascorbic Acid Encapsulation in Fly Ash-Based Zeolite. *Advanced Materials Letters*. 2013. Vol. 4. Pp. 688–695. DOI: <https://doi.org/10.5185/amlett.2013.1406>.
4. Chanphai, P.; Tajmir-Riahi, H. Conjugation of Vitamin C with Serum Proteins: a Potential Application for Vitamin Delivery. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2019. Vol. 137. Pp. 966–972. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.07.059>.
5. Palanisamy, V.; Sanphui, P.; Palanisamy, K., et al. Design of Ascorbic Acid Eutectic Mixtures with Sugars to Inhibit Oxidative Degradation. *Frontiers in Chemistry*. 2022. Vol. 10. Article Number: 754269. DOI: <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.754269>.

6. Zhang, H.; Zeng, H.; Li, M., et al. Novel Ascorbic Acid Co-Crystal Formulations for Improved Stability. *Molecules*. 2022. Vol. 27. Article Number: 7998. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules27227998>.
7. Farias, M.; Albuquerque, P.; Soares, P., et al. Xyloglucan from *Hymenaea Courbaril* Var. Seeds as Encapsulating Agent of L-Ascorbic Acid. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2018. Vol. 107. Part B. Pp. 1559–1566. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.10.016>.
8. Garnero, C.; Longhi, M. Study of Ascorbic Acid Interaction with Hydroxypropyl- β -Cyclodextrin and Triethanolamine, Separately and in Combination. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 2007. Vol. 45. Iss. 4. Pp. 536–545. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2007.07.030>.
9. Черепанов И.С., Мухдарова Э.Ш. 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>. EDN: ABSWTC.
10. Antal, I.; Kallai, N.; Luhn, O., et al. Supramolecular Elucidation of the Quality Attributes of Microcrystalline Cellulose and Isomalt Composite Pellet Cores. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 2013. Vol. 84. Pp. 124–128. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2013.04.026>.
11. Matta, E.; Tavera-Quiroz, M.; Bertola, N. Isomalt-Plasticized Methylcellulose-Based Films as Carrier of Ascorbic Acid. *Food and Bioprocess Technology*. 2020. Vol. 13. Pp. 2186–2199. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11947-020-02556-0>.
12. Koskinen, A.; Fraser-Miller, S.; Botker, J.; Heljo, V.; Barnsley, J.; Gordon, K.; Strachan, C.; Juppo, A. Physical Stability of Freeze – Dried Isomalt Diastereomers Mixtures. *Pharmaceutical Research*. 2016. Vol. 33. Iss. 7. Pp. 1752–1768. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11095-016-1915-3>.
13. Inoue, Y.; Horage, M.; Suzuki, R., et al. Study on Complexation of Ascorbic Acid Derivatives with γ -cyclodextrin. *International Journal of Pharmaceutics*. 2017. Vol. 7. Iss. 1. Pp. 9–21.
14. Dabbagh, H.; Azami, F.; Farrokhpour, H., et al. UV-Vis, NMR and FTIR Spectra of Tautomers of Vitamin C. *Experimental and DFT Calculation*. *Journal of the Chilean Chemical Society*. 2014. Vol. 59. Iss. 3. Pp. 2588–2594. DOI: <https://doi.org/10.4067/s0717-97072014000300013>.
15. Ferrer, E.; Williams, P.; Baran, E. Interaction of Vanadyl (IV) Cation with Ascorbic Acid and Related Systems. *Journal Zeitschrift für Naturforschung B*. 1998. Vol. 53. Iss. 2. Pp. 256–262. DOI: <https://doi.org/10.1515/znB-1998-0220>.
16. Pekkalainen, P.; Pitkainen, I.; Huuskonen, J. Crystal Structure and IR Spectrum of 1-O- α -D-Glucopyranosyl-D-Mannitol – Ethanol (2/1). *Journal of Molecular Structure*. 1999. Vol. 510. Iss. 1–3. Pp. 179–189. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(99\)00078-2](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(99)00078-2).
17. Lohmann, W.; Pagel, D.; Penka, V. Structure of Ascorbic Acid and Its Biological Activity. Determination of the Conformation of Ascorbic Acid and Isoascorbic Acid by Infrared and Ultraviolet Investigation. *European Journal of Biochemistry*. 1984. Vol. 138. Iss. 3. Pp. 479–480. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1432-1033.1984.tb07941.x>.
18. Neumann, H.; Niedermaier, S.; Gschwander, S., et al. Cycling Stability of D-Mannitol when Used as Phase Change Material for Thermal Storage Applications. *Thermochimica Acta*. 2018. Vol. 660. Pp. 134–143. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2017.12.026>.
6. Zhang, H.; Zeng, H.; Li, M., et al. Novel Ascorbic Acid Co-Crystal Formulations for Improved Stability. *Molecules*. 2022. Vol. 27. Article Number: 7998. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules27227998>.
7. Farias, M.; Albuquerque, P.; Soares, P., et al. Xyloglucan from *Hymenaea Courbaril* Var. Seeds as Encapsulating Agent of L-Ascorbic Acid. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2018. Vol. 107. Part B. Pp. 1559–1566. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.10.016>.
8. Garnero, C.; Longhi, M. Study of Ascorbic Acid Interaction with Hydroxypropyl- β -Cyclodextrin and Triethanolamine, Separately and in Combination. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 2007. Vol. 45. Iss. 4. Pp. 536–545. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2007.07.030>.
9. Cherepanov, I.S.; Muhdarova, E.Sh. Izuchenie Vliyaniya D-Glyukozy na Processy Destrukcii L-Askorbinovoy Kisloty v Vodno-Etanol'nyh Sredah [Research of the D-Glucose Impact on the L-Ascorbic Acid Destruction Processes in Aqueous Ethanol Media]. *Vestnik MGTU*. 2022. Vol. 25. No. 3. Pp. 248–258. DOI: <https://doi.org/10.21443/1560-9278-2022-25-3-248-258>. EDN: ABSWTC. (in Russ.)
10. Antal, I.; Kallai, N.; Luhn, O., et al. Supramolecular Elucidation of the Quality Attributes of Microcrystalline Cellulose and Isomalt Composite Pellet Cores. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 2013. Vol. 84. Pp. 124–128. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2013.04.026>.
11. Matta, E.; Tavera-Quiroz, M.; Bertola, N. Isomalt-Plasticized Methylcellulose-Based Films as Carrier of Ascorbic Acid. *Food and Bioprocess Technology*. 2020. Vol. 13. Pp. 2186–2199. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11947-020-02556-0>.
12. Koskinen, A.; Fraser-Miller, S.; Botker, J.; Heljo, V.; Barnsley, J.; Gordon, K.; Strachan, C.; Juppo, A. Physical Stability of Freeze – Dried Isomalt Diastereomers Mixtures. *Pharmaceutical Research*. 2016. Vol. 33. Iss. 7. Pp. 1752–1768. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11095-016-1915-3>.
13. Inoue, Y.; Horage, M.; Suzuki, R., et al. Study on Complexation of Ascorbic Acid Derivatives with γ -cyclodextrin. *International Journal of Pharmaceutics*. 2017. Vol. 7. Iss. 1. Pp. 9–21.
14. Dabbagh, H.; Azami, F.; Farrokhpour, H., et al. UV-Vis, NMR and FTIR Spectra of Tautomers of Vitamin C. *Experimental and DFT Calculation*. *Journal of the Chilean Chemical Society*. 2014. Vol. 59. Iss. 3. Pp. 2588–2594. DOI: <https://doi.org/10.4067/s0717-97072014000300013>.
15. Ferrer, E.; Williams, P.; Baran, E. Interaction of Vanadyl (IV) Cation with Ascorbic Acid and Related Systems. *Journal Zeitschrift für Naturforschung B*. 1998. Vol. 53. Iss. 2. Pp. 256–262. DOI: <https://doi.org/10.1515/znB-1998-0220>.
16. Pekkalainen, P.; Pitkainen, I.; Huuskonen, J. Crystal Structure and IR Spectrum of 1-O- α -D-Glucopyranosyl-D-Mannitol – Ethanol (2/1). *Journal of Molecular Structure*. 1999. Vol. 510. Iss. 1–3. Pp. 179–189. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(99\)00078-2](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(99)00078-2).
17. Lohmann, W.; Pagel, D.; Penka, V. Structure of Ascorbic Acid and Its Biological Activity. Determination of the Conformation of Ascorbic Acid and Isoascorbic Acid by Infrared and Ultraviolet Investigation. *European Journal of Biochemistry*. 1984. Vol. 138. Iss. 3. Pp. 479–480. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1432-1033.1984.tb07941.x>.
18. Neumann, H.; Niedermaier, S.; Gschwander, S., et al. Cycling Stability of D-Mannitol when Used as Phase Change Material for Thermal Storage Applications. *Thermochimica Acta*. 2018. Vol. 660. Pp. 134–143. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2017.12.026>.

19. Fedotov, A.P.; Shakhtshneider, T.P.; Chesalov, Y.A., et al. The Effect of Tableting with Potassium Bromide on the Infrared Absorption Spectra of Indomethacin. *Pharmaceutical Chemistry Journal*. 2009. Vol. 43. Iss. 1. Pp. 68–70. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11094-009-0225-z>.
20. Miura, K.; Mae, K.; Li, W., et al. Estimation of Hydrogen Bond Distribution in Coal through the Analysis of OH Stretching Bands in Diffuse Reflectance Infrared Spectrum Measured by In-Situ Technique. *Energy & Fuels*. 2001. Vol. 15. Iss. 3. Pp. 599–610. DOI: <https://doi.org/10.1021/ef0001787>.
21. Saokham, P.; Burapapadh, K.; Praphanwittaya, P., et al. Characterization and Evaluation of Ternary Complexes Ascorbic Acid with γ -Cyclodextrin and Poly (Vinyl Alcohol). *International Journal of Molecular Sciences*. 2020. Vol. 21. Iss. 12. Article number: 4399. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijms21124399>.
22. Corvis, Y.; Menet, M.; Negrier, P., et al. The Role of Stearic Acid in Ascorbic Acid Protection from Degradation: Heterogeneous System for Homogeneous Thermodynamic Data. *New Journal of Chemistry*. 2013. Vol. 37. Iss. 3. Pp.761–768. DOI: <https://doi.org/10.1039/c2nj40933j>.
23. Lichtenthaler, F.; Immel, S.; Kreis, U. Evolution of the Structural Representation of Sucrose. *Starch*. 1991. Vol. 43. Iss. 4. Pp. 121–132. DOI: <https://doi.org/10.1002/star.19910430402>.
24. Naveed, S.; Sajid, S. Degradation in Pharmaceutical Creams: Ascorbic Acid Demonstrating Phenomenon. A Review. *Journal of Bioequivalence & Bioavailability*. 2016. Vol. 8. Iss. 2. Pp. 80–83. DOI: <https://doi.org/10.4172/jbb.1000272>.
19. Fedotov, A.P.; Shakhtshneider, T.P.; Chesalov, Y.A., et al. The Effect of Tableting with Potassium Bromide on the Infrared Absorption Spectra of Indomethacin. *Pharmaceutical Chemistry Journal*. 2009. Vol. 43. Iss. 1. Pp. 68–70. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11094-009-0225-z>.
20. Miura, K.; Mae, K.; Li, W., et al. Estimation of Hydrogen Bond Distribution in Coal through the Analysis of OH Stretching Bands in Diffuse Reflectance Infrared Spectrum Measured by In-Situ Technique. *Energy & Fuels*. 2001. Vol. 15. Iss. 3. Pp. 599–610. DOI: <https://doi.org/10.1021/ef0001787>.
21. Saokham, P.; Burapapadh, K.; Praphanwittaya, P., et al. Characterization and Evaluation of Ternary Complexes Ascorbic Acid with γ -Cyclodextrin and Poly (Vinyl Alcohol). *International Journal of Molecular Sciences*. 2020. Vol. 21. Iss. 12. Article number: 4399. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijms21124399>.
22. Corvis, Y.; Menet, M.; Negrier, P., et al. The Role of Stearic Acid in Ascorbic Acid Protection from Degradation: Heterogeneous System for Homogeneous Thermodynamic Data. *New Journal of Chemistry*. 2013. Vol. 37. Iss. 3. Pp.761–768. DOI: <https://doi.org/10.1039/c2nj40933j>.
23. Lichtenthaler, F.; Immel, S.; Kreis, U. Evolution of the Structural Representation of Sucrose. *Starch*. 1991. Vol. 43. Iss. 4. Pp. 121–132. DOI: <https://doi.org/10.1002/star.19910430402>.
24. Naveed, S.; Sajid, S. Degradation in Pharmaceutical Creams: Ascorbic Acid Demonstrating Phenomenon. A Review. *Journal of Bioequivalence & Bioavailability*. 2016. Vol. 8. Iss. 2. Pp. 80–83. DOI: <https://doi.org/10.4172/jbb.1000272>.

Информация об авторах / Information about Authors

Черепанов Игорь Сергеевич

Cherepanov,
Igor Sergeevich

Тел./Phone: +7 (3412) 91-64-37
E-mail: cherchem@mail.ru

Кандидат химических наук, доцент кафедры фундаментальной и прикладной химии
Удмуртский государственный университет
426034, Российская Федерация, г. Ижевск, ул. Университетская, 1

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of Fundamental and Applied Chemistry
Department

Udmurt State University
426034, Russian Federation, Izhevsk, Universitetskaya St., 1

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0880-5474>

Третьякова Виктория Андреевна

Tretyakova,
Viktoria Andreevna

Тел./Phone: +7 (3412) 91-64-37
E-mail: vikigigit@gmail.com

Студент
Удмуртский государственный университет
426034, Российская Федерация, г. Ижевск, ул. Университетская, 1

Student
Udmurt State University
426034, Russian Federation, Izhevsk, Universitetskaya St., 1

ORCID: <https://orcid.org/0009-0007-0351-9704>

Вклад авторов:

Черепанов И.С. – научное руководство, обеспечение ресурсами, проведение критического анализа материалов, формирование выводов, подготовка начального варианта текста, перевод элементов статьи на английский язык;
Третьякова В.А. – проведение экспериментов, развитие методологии.

Contribution of the Authors:

Cherepanov, Igor S. – scientific guidance, providing resources, conducting a critical analysis of materials, drawing conclusions, preparing the initial version of the text, translating the article elements into English
Tretyakova, Viktoria A. – conducting experiments, developing methodology.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interests.