

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

Научная статья

УДК 547.1:543.42

EDN: RUQCNS

DOI: 10.21285/achb.1014



Изучение строения продуктов взаимодействия L-аскорбиновой кислоты с п-аминоацетанилидом

И.С. Черепанов[✉], Д.А. Тарасова, А.И. Егорова

Удмуртский государственный университет, Ижевск, Российская Федерация

Аннотация: Продукты реакций L-аскорбиновой кислоты с различными азотсодержащими биологически активными веществами открывают пути к получению препаратов нового типа, перспективных к применению в фармацевтической, пищевой и косметической индустрии. В настоящей работе изучено взаимодействие L-аскорбиновой кислоты с п-аминоацетанилидом в этанольной среде при варьируемом (1:1 и 1:2) соотношении компонентов. Получение целевых продуктов проводили термостатированием водно-этанольных растворов, содержащих заданные количества компонентов (50 °C, 1 ч) с последующим медленным удалением растворителя в течение 24 ч. Непосредственно после термостатирования реакционные системы в виде тонких пленок на KBr-подложках исследовали методом колебательной спектроскопии. После медленного удаления растворителя промытые безводным эфиром и его смесью с этанолом твердые фазы изучали при помощи инфракрасной спектроскопии в KBr-матрице. Анализ колебательных спектров реакционной системы 1:1 показал, что в ходе термостатирования не происходит образования ионного ассоциата, последующее удаление растворителя приводит к выделению твердой фазы продукта сокристаллизации, формирование которого подтверждено анализом спектров средней и ближней инфракрасной области. Установлено, что в реакционной системе при соотношении компонентов 1:2 на стадии термостатирования происходит формирование основания Шиффа по C₃-фрагменту аскорбиновой кислоты, перегруппировывающегося впоследствии при медленном удалении растворителя в 3-замещенное N-производное аскорбиновой кислоты (3-дезокси-3-(п-ацетамидофениламино)-L-аскорбиновую кислоту). Характер электронных спектров обеих реакционных систем указывает на незначительное протекание побочных процессов меланоидинообразования в выбранных условиях эксперимента. Структурные аналоги выделенных продуктов, согласно литературным данным, характеризуются достаточной в сравнении с алифатическими производными устойчивостью, а также заметными антиоксидантными свойствами, что предполагает актуальность их дальнейшего изучения.

Ключевые слова: L-аскорбиновая кислота, п-аминоацетанильд, электронные спектры, ИК-спектры, синтез, антиоксидантная активность

Для цитирования: Черепанов И.С., Тарасова Д.А., Егорова А.И. Изучение строения продуктов взаимодействия L-аскорбиновой кислоты с п-аминоацетанильдом // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2025. Т. 15. № 4. С. 446–455. DOI: 10.21285/achb.1014. EDN: RUQCNS.

CHEMICAL SCIENCES

Original article

Structural analysis of products arising from the interaction between L-ascorbic acid and p-aminoacetanilide

Igor S. Cherepanov[✉], Dar'ya A. Tarasova, Alina I. Egorova

Udmurt State University, Izhevsk, Russian Federation

Abstract. Products of reactions between L-ascorbic acid and various nitrogen-containing biologically active substances can be used to develop new preparations with promising applications in the pharmaceutical, food,

© Черепанов И.С., Тарасова Д.А., Егорова А.И., 2025

and cosmetic industries. The present study examined the interaction of L-ascorbic acid with p-aminoacetanilide in ethanol medium at component ratios of 1:1 and 1:2. The target products were obtained by controlling the temperature of aqueous ethanol solutions containing the specified amounts of components (50 °C, 1 h), which was followed by slow solvent removal for 24 h. Immediately after the temperature control stage, the reaction systems, in the form of thin films on KBr substrates, were analyzed via vibrational spectroscopy. Following slow solvent removal, the solid phases washed with anhydrous ether and its mixture with ethanol were studied in a KBr matrix using infrared spectroscopy. The vibrational spectra of the 1:1 reaction system revealed that no ionic associate is formed during the temperature control stage; subsequent solvent removal leads to the release of the solid phase of co-crystallization product, whose formation is confirmed by analysis of the mid- and near-infrared spectra. With the 1:2 component ratio, the reaction system was found to form a Schiff base at the C₃ of ascorbic acid during the temperature control stage, which subsequently rearranged during slow solvent removal into a 3-substituted N-derivative of ascorbic acid (3-deoxy-3-(p-acetamidophenylamino)-L-ascorbic acid). The electronic spectra of both reaction systems indicate insignificant side processes of melanoidin formation under the selected experimental conditions. According to published sources, the structural analogs of released products are characterized by sufficient stability compared to aliphatic derivatives, as well as notable antioxidant properties, which indicates the importance of their further study.

Keywords: L-аскорбовая кислота, p-аминоацетанилайд, электронные спектры, ИК спектры, синтез, антиоксидантная активность

For citation: Cherepanov I.S., Tarasova D.A., Egorova A.I. Structural analysis of products arising from the interaction between L-ascorbic acid and p-aminoacetanilide. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology.* 2025;15(4):446-455. (In Russian). DOI: 10.21285/achb.1014. EDN: RUQ CNS.

ВВЕДЕНИЕ

В последние несколько лет существенно возрос интерес к изучению продуктов взаимодействия L-аскорбиновой кислоты с различными биоактивными веществами, в частности с катехинами [1], антоцианами [2], циклодекстрином [3], протеинами [4], углеводами [5], природными карбоновыми кислотами [6]; описаны комплексы с линейными биополимерами [7, 8]. Большое количество исследований посвящено изучению реакций аскорбиновой кислоты с азотсодержащими производными [9–13], что приводит к образованию биологически активных веществ, при этом возможно несколько схем взаимодействия. Так, авторы исследования [9] описывают строение Н-связанных молекулярных комплексов аскорбиновой кислоты с основаниями Шиффа. В работе [10] описаны механизмы образования продуктов взаимодействия аскорбиновой кислоты с аминокислотами по лактонной С=О группе. Реакции алифатических аминов с аскорбиновой кислотой, по данным исследования [11], протекают как замещение по С₃-ОН-фрагменту L-аскорбиновой кислоты. Кислотные свойства аскорбиновой кислоты обусловливают возможность образования солеобразных соединений с алифатическими и ароматическими аминами [12]. Молекула аскорбиновой кислоты может входить в состав продуктов конденсации с аминами как в циклической, так и в ациклической трансформированной форме [13].

Одним из наиболее интересных ароматических аминопроизводных является п-аминоацетанилайд: в практическом плане важное значение имеют его оптические и антиокислительные свойства [14, 15]. Ранее были изучены процессы конденсации п-аминоацетанилайда с углеводами [14], выполнена оценка антиокислительных свойств выделенных продуктов. Показано, что наряду с доступностью реагентов и простотой синтеза, очистки и выделения полученные N-гликозиламиноацетанилайды обладают достаточной антиокислительной способностью в реакциях липидного окисления. Дополнительно описаны механизмы их восстановительной активности [16], установлен синергизм действия структурных составляющих. Таким образом, актуальным представляется изучение

возможности синтеза производных, сочетающих фрагменты с антиокислительным свойствами. Изучение динамики взаимодействия аскорбиновой кислоты с аминопроизводными показывает влияние соотношения реагентов на параметры реакции (состав и выход продуктов, степень связывания в комплексы) [17]. В связи с этим целью настоящей работы является изучение процессов образования и строения продуктов взаимодействия L-аскорбиновой кислоты с п-аминоацетанилайдом при варьируемом соотношении реагентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. Целевые процессы были реализованы термостатированием этанольных (96% EtOH, 20 мл, Merck, Германия) растворов, содержащих варьируемые количества 1:1 (0,001 моль : 0,001 моль) и 1:2 (0,001 моль : 0,002 моль) L-аскорбиновой кислоты (ч.д.а.) и п-аминоацетанилайда (ч.д.а.) в колбах с обратным холодильником при 50 °C в течение 1 ч.

Изучение реакционных систем. По окончании синтезов пробы растворов капиллярной пипеткой наносили в виде капли на солевые подложки KBr, которые высушивали струей воздуха до образования равномерной тонкой пленки. Колебательные спектры полученных пленок регистрировали на инфракрасном (ИК) спектрометре ФСМ-2201 (ООО «Инфраспек», Россия) в интервале волновых чисел 4000–400 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹ при 40 сканах относительно чистых KBr-подложек. Итоговые спектры обрабатывали в программе FSpec 4.2.0.9. Дополнительно отбирали пробы (5 мл) и регистрировали электронные спектры реакционных систем на спектрофотометре СФ-2000 (ОКБ «Спектр», Россия) в кварцевых кюветах (*l* = 1 см) в интервале длин волн 400–800 нм с шагом 5 нм. Спектры обрабатывали в программе Microsoft Excel.

Выделение продуктов. Удаление растворителя из раствора по окончании термостатирования (25 °C, 24 ч) приводило к образованию твердых продуктов, которые промывали безводным эфиром и спиртово-эфирной смесью (50:50) для очистки от продуктов меланоидинообразования, что позволило после высушивания получить

порошки серо-коричневого цвета массой 0,24 г (1:1) и 0,15 г (1:2), температуры плавления которых были определены равными 102 °C (1:1) и 183 °C (1:2).

Изучение строения конечных твердых фаз. Колебательные спектры твердых фаз в средней ИК-области регистрировали в режиме пропускания (1:200 KBr, 40 сканов, интервал волновых чисел 4000–400 см⁻¹, разрешение по волновому числу 4 см⁻¹). Колебательные спектры в ближней ИК-области регистрировали в режиме пропускания (1:100 KBr, 150 сканов, интервал волновых чисел 7000–6000 см⁻¹, разрешение по волновому числу 8 см⁻¹) относительно KBr [18]. Спектры вторых производных получали в результате численного дифференцирования в окнах до 10 точек при сглаживании полиномом 4-го порядка и обрабатывали в программе FSpec 4.2.0.9.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основная информация о строении продуктов взаимодействия была получена при помощи анализа колебательных спектров, полное отнесение полос для исходных веществ представлено в таблице.

Спектры как аскорбиновой кислоты, так и *p*-аминоацетанилида характеризуются большим количеством полос, отнесение которых не всегда однозначно. Сопоставление спектров исходных веществ со спектрами

продуктов, полученных в виде пленки из раствора *in situ* и после полного удаления растворителя и высушивания продукта, приведено на рис. 1 и 2 соответственно.

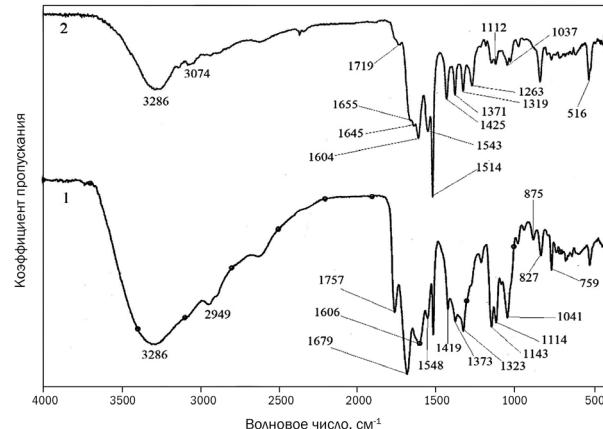


Рис. 1. Инфракрасные спектры реакционных систем L-аскорбиновая кислота – *p*-аминоацетанилид (пленка на KBr-подложке) при соотношении реагентов 1:1 (1) и 1:2 (2)

Fig. 1. Infrared spectra of L-ascorbic acid – *p*-aminoacetanilide (film on KBr-plate) at reagent relation 1:1 (1) and 1:2 (2)

Отнесение полос в инфракрасных спектрах исходных веществ

Assignment of bands in the infrared spectra of the starting materials

<i>L</i> -Аскорбиновая кислота		<i>p</i> -Аминоацетанилид	
v, см ⁻¹	Отнесение [19–21]	v, см ⁻¹	Отнесение [15]
3540	v _{OH} (C ₆)	3370	v ^{as} _{NH₂}
3410	v _{OH} (C ₃₍₅₎)	3283	v _{NH}
3330	v _{OH} (C ₅₍₃₎)	3244	v ^s _{NH₂}
3216	v _{OH} (C ₂)	3177	NH-δ-обертона
3030	v _{OH} + v _{CH}	3126	NH-δ-обертона
2915	v _{C₄-H}	3062	v _{CHAr}
1754	v _{C₁=O}	2970	v _{CH}
1674	v _{C₂=C₃}	2926	v _{CH}
1497	δ _{CH₂}	2864	v _{CH}
1321	v _{C₂-O}	1662	v _{C=O} + δ _{NH}
1274	ω _{CH} + δ _{C₂-OH}	1608	v _{C=CAr} + δ _{NH, NH₂}
1248	δ _{C₃-OH}	1552	v _{C=CAr} + δ _{NH}
1221	ρ _{C₄-H}	1513	v _{C=CAr} + δ _{NH}
1142	v _{C₃-O} + δ _{C₅-OH}	1452	δ ^{as} _{CH₃}
1120	v _{C₅-C₆} + δ _{C₆-OH}	1424	v _{C-N} + v _{ring}
1076	v _{C₆-O}	1370	δ ^s _{CH₃}
1044	δ _{ring(C-O-C)}	1322	v _{C-N} + v _{ring}
1026	δ _{ring(C-O-C)}	1262	v _{C-N} + v _{C-NH₂}
989	ρ _{CH₂} + v _{C₅-O} + δ _{C₅C₆H₆}	1175	δ _{CHAr}
869	v _{C₅-C₆}	1090	Γ _{NH₂}
820	δ _{ring}	1030	Γ _{CH₃}
755	v _{C₄-C₅}	825	δ _{CCAr} + γ _{CHAr}
720	γ _{C₂-O}	780	γ _{NH₂}
680	α _{ring} , δ _{C=C-O}	730	γ _{CHAr}
630	v _{C₁-C₂}	700	γ _{CHAr}
592	ω _{C₃-C₄}	662, 600	δ _{CC}
567	ω _{C₂-C₃}	520	γ _{CC}

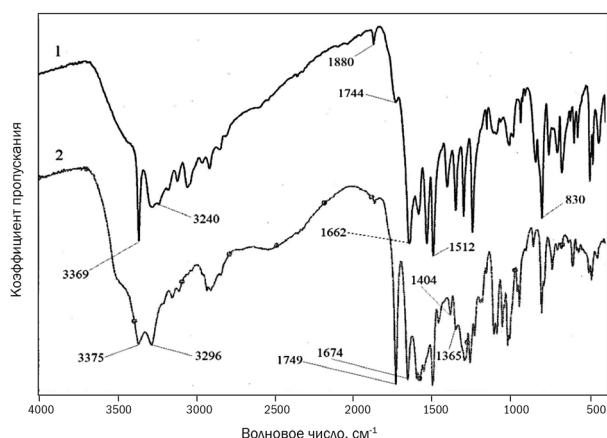


Рис. 2. Инфракрасные спектры твердых продуктов взаимодействия L-аскорбиновой кислоты с *p*-аминоацетанилидом (KBr, 1:200) при соотношении реагентов 1:1 (1) и 1:2 (2)

Fig. 2. Infrared spectra of solid products of L-ascorbic acid – *p*-aminoacetanilide interaction (KBr, 1:200) at reagent relation 1:1 (1) and 1:2 (2)

Спектры системы с соотношением реагентов 1:1 в низкочастотной области показывают наличие полос, относимых к фрагментам как L-аскорбиновой кислоты, так и *p*-аминоацетанилида.

В спектре 1 также наблюдается уширение сигнала 1606 см⁻¹, связанное с появлением полос деформационных колебаний ассоциированной группы NH₃⁺ (1600, 1620 см⁻¹ [13]) *p*-аминоацетанилида 2, образующейся при частичном депротонировании C₃-OH-фрагмента аскорбиновой кислоты 1 [10, 11] (рис. 3). Дополнительным свидетельством в пользу образования ионного ассоциата 3 является появление полосы 1419 см⁻¹,

относимой к валентным колебаниям ионизированной V_{C₃-O⁻} при отсутствии сигнала 1248 см⁻¹(δ_{C₃-OH}) [20]:

Сигналы, характеризующие сопряженный фрагмент аскорбиновой кислоты C=O (1757 см⁻¹), C=C (1679 см⁻¹), практически не изменяют своего положения; усиление интенсивности последней может быть связано с наложением полос *p*-аминоацетанилида (см. таблицу). Отсутствие смещения указанных сигналов в низкочастотную область, наблюдаемое для Na-аскорбата [21], может быть связано с меньшей степенью разделения зарядов и, как следствие, меньшей приводящей к снижению «двоесвязанности» трансформацией O=C-C=C-сайта, что, по данным источника [12], характерно для спектров ариламмоний-L-аскорбинатов.

Спектр системы с соотношением реагентов 1:2 отличается от описанного выше в первую очередь изменением положения и интенсивности полос в области валентных колебаний кратных связей. Полоса валентных колебаний C=O снижается по интенсивности и смещается к значению 1719 см⁻¹, интенсивность полосы V_{NH,OH} существенно снижается, указывая на взаимодействие по первичной аминогруппе. Также в виде сателлитных полос на высокочастотном крыле сигнала 1604 см⁻¹ наблюдаются пики 1655 и 1644 см⁻¹. Подобные изменения могут свидетельствовать о присутствии в системе кратных связей в различном структурном окружении (рис. 4), в частности об образовании оснований Шиффа 4 [11, 13, 22], протекающем через образование кето-формы L-аскорбиновой кислоты (рис. 4).

Образующаяся структура подтверждается исчезновением полосы валентных колебаний C₂=C₃-связи аскорбиновой кислоты (1674 см⁻¹), смещение полосы валентных колебаний C=O к значению 1719 см⁻¹, сопровождающееся понижением ее интенсивности, указывает на образование достаточно прочных C=O···H-связей [8, 23], вероятно, с OH-группой при C₂ (сигнал 1274 см⁻¹ сме-

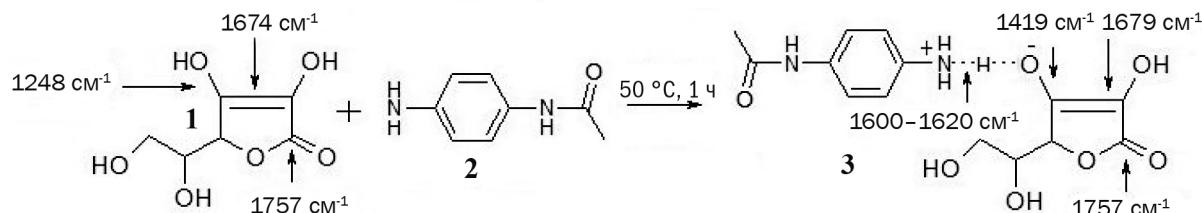


Рис. 3. Взаимодействие L-аскорбиновой кислоты и *p*-аминоацетанилида в соотношении 1:1 непосредственно по окончанию синтеза

Fig. 3. Interaction of L-ascorbic acid with *p*-aminoacetanilide at relation 1:1 directly after synthesis

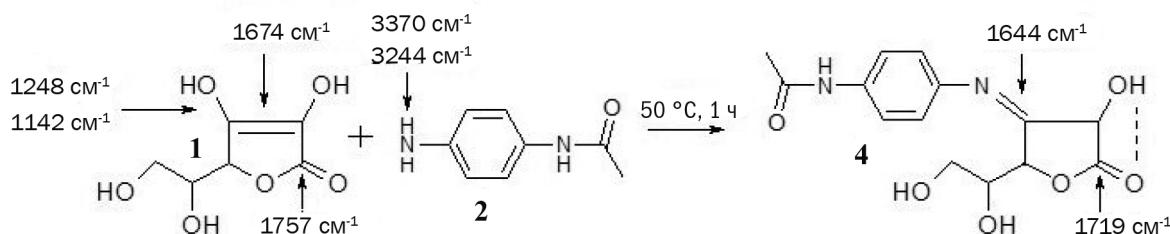


Рис. 4. Взаимодействие L-аскорбиновой кислоты и *p*-аминоацетанилида в соотношении 1:2 непосредственно по окончанию синтеза

Fig. 4. Interaction of L-ascorbic acid with *p*-aminoacetanilide at relation 1:2 directly after synthesis

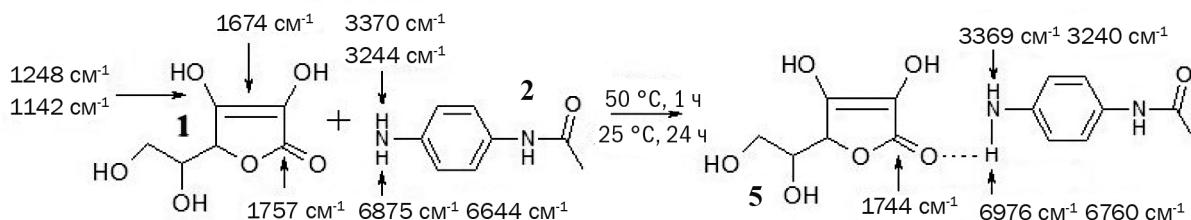


Рис. 5. Взаимодействие *L*-аскорбиновой кислоты и *p*-аминоацетанилида в соотношении 1:1 после полного удаления растворителя в течение 24 ч

Fig. 5. Interaction of *L*-ascorbic acid with *p*-aminoacetanilide at relation 1:1 after total solvent evaporation during 24 h

щается в низкочастотную область, сливаясь с полосой 1263 cm^{-1} *p*-аминоацетанилида). Отсутствие в спектре полос 1248 ($\delta_{\text{C}_3-\text{OH}}$) и 1142 ($\nu_{\text{C}_3-\text{O}}$) cm^{-1} подтверждает 3-замещение в лактонном цикле.

Медленное удаление растворителя по окончании термостатирования также может приводить к структурным изменениям в результате дальнейшего развития процессов [12]. Колебательные спектры твердых продуктов после удаления растворителя в течение суток, промывки и высушивания в эксикаторе представлены на рис. 2.

Спектр твердой фазы, выделенной из системы с соотношением реагентов 1:1, показывает наличие малоинтенсивной полосы 1744 cm^{-1} водородно-связанной C=O группы аскорбиновой кислоты, а также полос *p*-аминоацетанилида (1880, 1662, 1604, 1512 cm^{-1}) (рис. 5). Подобные изменения спектральных профилей могут характеризовать образование молекулярных конъюгатов 5 [9].

Резкая полоса 3369 cm^{-1} в совокупности со снижающим свою интенсивность пиком 3240 cm^{-1} , относимые к колебаниям первичной аминогруппы, оказываются незначительно смещеными в низкочастотную область относительно положения сигналов *p*-аминоацетанилида.

Подтверждением участия аминогруппы *p*-аминоацетанилида в образовании молекулярного комплекса может служить анализ спектров ближней ИК-области: первые ν -обертоны основных асимметричных колебаний NH-групп ариламинов регистрируются в области 7000–6600 cm^{-1} [24]. В спектре чистого *p*-аминоацетанилида фиксируются четкие сигналы 6875 и 6644 cm^{-1} (рис. 6). Участие NH₂-функции в конъюгации с *L*-аскорбиновой кислотой подтверждается наличием полос 6976 и 6760 cm^{-1} , относимых к NH-колебаниям связанный с *L*-аскорбиновой кислотой аминогруппы [24].

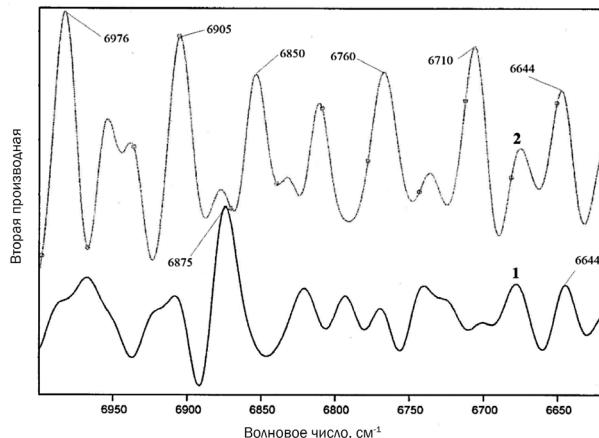


Рис. 6. Вторые производные инфракрасных спектров ближней инфракрасной области чистого *p*-аминоацетанилида (1) и твердого продукта взаимодействия *L*-аскорбиновой кислоты с *p*-аминоацетанилидом в соотношении 1:1 (2)

Fig. 6. Near infrared spectra second derivative of pure *p*-aminoacetanilide (1) and solid product *L*-ascorbic acid - *p*-aminoacetanilide interaction at relation 1:1 (2)

Спектр твердого продукта, выделенного из системы с соотношением реагентов 1:2, показывает наличие химического взаимодействия компонентов, что проявляется в слаживании полосы асимметричных валентных колебаний первичной аминогруппы, полоса $\nu_{\text{C}-\text{NH}_2}^{\text{s}}$ (3244 cm^{-1}) нивелируется полностью (рис. 7). Кроме того, в спектре присутствует новый сигнал 1365 cm^{-1} , характерный, по данным источника [25], для $\nu_{\text{C}-\text{N}}$ -колебаний химически связанных *L*-аскорбиновой кислоты и *p*-аминоацетанилида. Взаимодействие идет с участием C₃-OH-реакционного

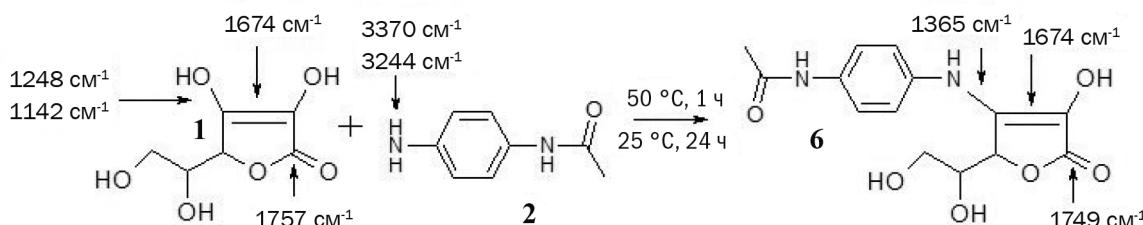


Рис. 7. Взаимодействие *L*-аскорбиновой кислоты и *p*-аминоацетанилида в соотношении 1:2 после полного удаления растворителя в течение 24 ч

Fig. 7. Interaction of *L*-ascorbic acid with *p*-aminoacetanilide at relation 1:2 after total solvent evaporation during 24 h

центра, что подтверждается исчезновением полос 1248 (δ_{C_3-OH}) и 1142 (v_{C_3-O}) см^{-1} в спектре продукта. Можно предположить, что при выдерживании раствора после термостатирования происходит прототропная перегруппировка с образованием более устойчивого енаминольного производного – 3-дезокси-3-(*п*-ацетаминофениламино)-*L*-аскорбиновой кислоты **6**.

Подтверждением образования предложенной структуры можно также считать снижение интенсивности полос скелетных колебаний *L*-аскорбиновой кислоты в области 900–500 см^{-1} при перераспределении электронной плотности в лактонном цикле при образовании 3-замещенного N-производного [23].

Различие в характере образующихся в системах с разным соотношением реагентов продуктов может быть связано с тем, что увеличение концентрации амина приводит к активизации его атаки на ендиольный фрагмент аскорбиновой кислоты, принимая в этом случае протекание ее взаимодействия с *п*-аминоацетанилидом через последовательные стадии нуклеофильного присоединения – элиминирования.

Дополнительно изучалась степень протекания реакции Майара, приводящей к трансформации первичных продуктов взаимодействия *L*-аскорбиновой кислоты и *п*-аминоацетанилида. Электронные спектры реакционных систем в видимой области по окончании термостатирования представлены на рис. 8.

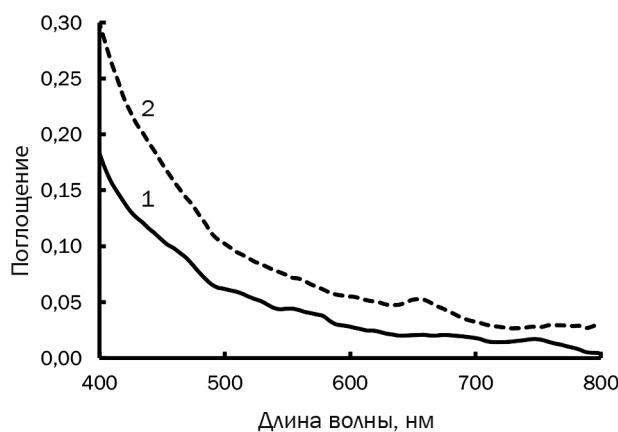


Рис. 8. Электронные спектры реакционных систем *L*-аскорбиновая кислота – *п*-аминоацетанилид при соотношении реагентов 1:1 (1) и 1:2 (2)

Fig. 8. Ultraviolet-visible-spectra of *L*-ascorbic acid – *p*-aminoacetanilide reactive systems at reagent relation 1:1 (1) and 1:2 (2)

Отношения A_{465}/A_{650} для реакционных систем составляют 4,5 (1:1) и 2,9 (1:2), что указывает на определенную долю конденсированных ароматических продуктов. Тем не менее невысокие абсолютные значения оптической плотности растворов свидетельствуют о незначительной степени протекания побочных процессов меланоидинообразования. Продукты последних достаточно полно отделяются при промывке, что подтверждается отсутствием в спектрах выделенных веществ полос продуктов деструкции аскорбиновой кислоты (1790 – 1820 см^{-1}) как более активного компонента [16].

Полученные результаты согласуются с литературными данными по изучению образования молекулярных комплексов [9] и продуктов конденсации [11] аскорбиновой кислоты с аминами. Структурные аналоги выделенных продуктов, согласно литературным данным [9, 11], характеризуются заметной биологической активностью (антиоксидантные и антибактериальные свойства), что предполагает актуальность их дальнейшего изучения. Как видно из изложенных выше результатов, ендиольный фрагмент аскорбиновой кислоты, обуславливающий антиокислительные свойства, сохраняется в продукте взаимодействия системы 1:1, в связи с чем на следующем этапе работы изучалась его антиокислительная активность в модельной реакции окисления вазелинового масла [26].

Фрагменты спектров изученных систем в области C=O валентных колебаний представлены на рис. 9 (спектры 2–6 сложены с константами для большей наглядности представления).

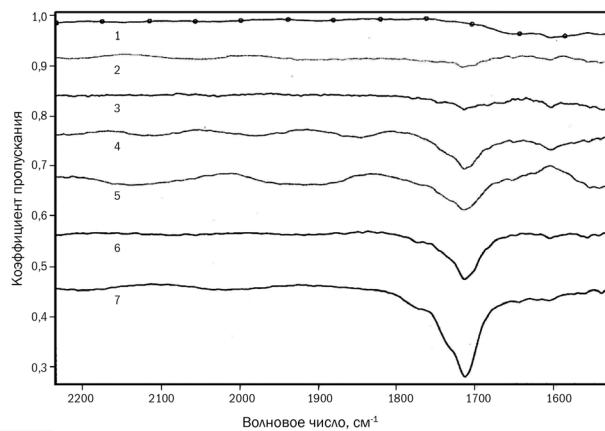


Рис. 9. Фрагменты спектров в области валентных колебаний C=O: 1 – суспензия коньюгата в масле (25 °C); 2 – суспензия коньюгата в масле (140 °C, 2 ч); 3 – масло (140 °C, 2 ч); 4 – суспензия коньюгата в масле (140 °C, 3 ч); 5 – масло (140 °C, 3 ч); 6 – суспензия коньюгата в масле (140 °C, 4 ч); 7 – масло (140 °C, 4 ч)

Fig. 9. Spectra fragments in C=O-stretching vibration area:
 1 – conjugate suspension in oil (25 °C); 2 – conjugate suspension in oil (140 °C, 2 h); 3 – oil (140 °C, 2 h);
 4 – conjugate suspension in oil (140 °C, 3 h);
 5 – oil (140 °C, 3 h); 6 – conjugate suspension in oil (140 °C, 4 h); 7 – oil (140 °C, 4 h)

Сопоставление данных указывает на наличие заметного ингибирующего окисление масла эффекта при 4-часовом временном интервале (спектры 6 и 7). Сравнение полученных данных (140 °C, 4 ч) с аналогичными, полученными для чистых компонентов, представлено на рис. 10 (спектры 2–4 сложены с соответствующими константами). Сравнительный анализ иллюстрирует убывание интенсивности полосы 1715 см^{-1} в ряду компонентов масло > *п*-аминоацетанилид > коньюгат > аскорбиновая кислота, указывая на максимальную ингибирующую активность последней. При этом ингибирующая окисление вазелинового масла способность коньюгата выше, чем у чистого *п*-аминоацетанилида.

Электронные спектры этанольных экстрактов про-

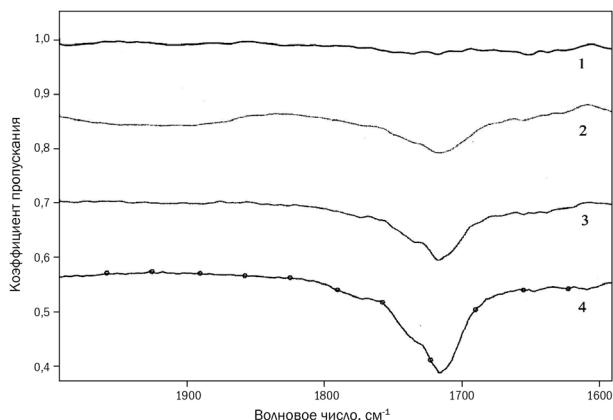


Рис. 10. Фрагменты спектров в области валентных колебаний С=О (140 °С, 4 ч): 1 – суспензия аскорбиновой кислоты в масле (0); 2 – суспензия коньюгата в масле (0,06); 3 – суспензия *p*-аминоацетанилида в масле (0,10); 4 – масло (0,19) (в скобках указаны значения IgI_0/I , рассчитанные по методу базовой линии)

Fig. 10. Spectra fragments in C=O-stretching vibration area (140 °C, 4 h): 1 – ascorbic acid suspension in oil (0); 2 – conjugate suspension in oil (0.06); 3 – suspension of *p*-aminoacetanilide in oil (0.10); 4 – oil (0.19) (values IgI_0/I , estimated by baseline method)

дуктов окисления представлены на рис. 11. Сопоставление спектров показывает наличие конденсированных окрашенных продуктов окислительной деструкции (поглощение выше 550 нм) для суспензии аскорбиновой кислоты, что отчасти объясняет антиокислительное действие последней.

В экстрактах из суспензий *p*-аминоацетанилида и коньюгата подобные продукты не образуются, определяя возможность применения синтезированного препарата в совокупности с его установленной антиокислительной активностью в качестве ингибитора окисления технических масел. Аскорбиновая кислота в ходе термодеструкции образует значительное количество окрашенных продуктов, что ухудшает потребительские качества масел.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

1. Изучено взаимодействие *L*-аскорбиновой кислоты с *p*-аминоацетанилидом в этанольной среде при мольном

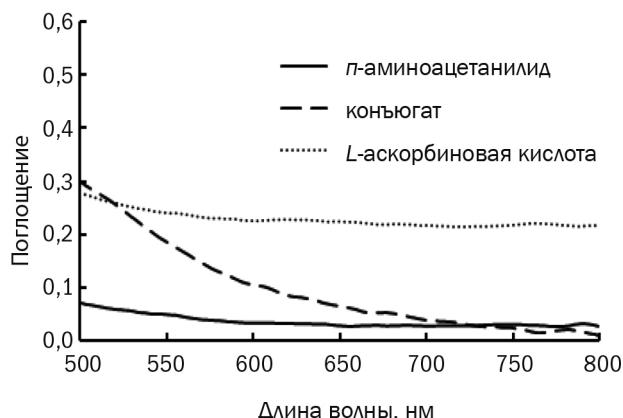


Рис. 11. Фрагменты электронных спектров этанольных экстрактов продуктов термоокисления

Fig. 11. Ultraviolet-visible-spectra fragments of ethanolic extracts of thermooxidation products

соотношении компонентов 1:1 и 1:2.

2. При помощи анализа колебательных спектров реакционной системы 1:1 показано, что в ходе термостатирования происходит образование ионного ассоциата, последующее удаление растворителя приводит к выделению твердой фазы продукта сокристаллизации, формирование которого подтверждено анализом спектров средней и ближней ИК-области.

3. Установлено, что в реакционной системе при соотношении компонентов 1:2 на стадии термостатирования происходит формирование основания Шиффа по С₃-фрагменту аскорбиновой кислоты, перегруппировывающегося впоследствии при медленном удалении растворителя в 3-замещенное N-производное – 3-дезокси-3-(*p*-ацетамидофениламино)-*L*-аскорбиновую кислоту.

4. Характер электронных спектров реакционных систем указывает на незначительное протекание побочных процессов меланоидинообразования в выбранных условиях эксперимента.

5. Изучение антиокислительного действия молекулярного коньюгата системы 1:1 в процессах высокотемпературного окисления (140 °C, 4 ч) базелинового масла показывает снижение восстановительной активности в ряду аскорбиновая кислота – коньюгат *L*-аскорбиновая кислота – *p*-аминоацетанильд – *p*-аминоацетанильд, при этом аскорбиновая кислота в ходе деструкции образует существенное количество окрашенных продуктов, что ухудшает потребительские качества масел.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Spizzirri U., Garullo G., De Cicco L., Crispini A., Scarpelli F., Restuccia D., 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, no. 8. P. e02291. DOI: 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, no. 6. P. 207. DOI: 10.3390/foods8060207.

3. Inoue Y., Horage M., Suzuki R., Niijima D., Urano R.,

Ando S., et al. Study on complexation of ascorbic acid derivatives with γ-cyclodextrin // International Journal of Pharmacy. 2017. Vol. 7, no. 1. P. 9–21.

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. P. 966–972. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.07.059.

5. Palanisamy V., Sanphui P., Palanisamy K., Prakash M., Bansal A.K. Design of ascorbic acid eutectic mixtures with sugars to inhibit oxidative degradation // Frontiers in Chemistry. 2022. Vol. 10. P. 754269. DOI: 10.3389/fchem.2022.754269.

- 6.** Zhang H., Zeng H., Li M., Song Y., Tian S., Xiong J., et al. Novel ascorbic acid co-crystal formulations for improved stability // *Molecules*. 2022. Vol. 27, no. 22. P. 7998. DOI: 10.3390/molecules27227998.
- 7.** Farias M.D.P., Albuquerque P.B.S., Soares P.A.G., de Sá D.M.A.T., Vicente A.A., Carneiro-da-Cunha M.G. Xyloglucan from *Hymenaea courbaril* var. *courbaril* seeds as encapsulating agent of *L*-ascorbic acid // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2018. Vol. 107. P. 1559–1566. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.10.016.
- 8.** Garner 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, no. 4. P. 536–545. DOI: 10.1016/j.jpba.2007.07.030.
- 9.** Xavier A., Raj M., Marie J. Synthesis and characterization of an aminoacetophenone-based Schiff base and its interaction studies with ascorbic acid // *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*. 2012. Vol. 4, no. 1. P. 669–672.
- 10.** Сарыбаева Б.Д., Пищугин Ф.В., Тулебердиев И.Т. Кинетика и механизм взаимодействия *L*-аскорбиновой кислоты с азотсодержащими органическими соединениями // Научное обозрение. Международный научно-практический журнал. 2017. N 3. C. 12. EDN: ZGIVYP.
- 11.** Pischetsrieder M., Larisch B., Muller U., Severin T. Reaction of ascorbic acid with aliphatic amines // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 1995. Vol. 43, no. 12. P. 3004–3006. DOI: 10.1021/jf00060a002.
- 12.** Dikusar E.A., Kozlov N.G., Mel'nichek L.A. Salts of *L*-ascorbic acid with certain substituted amines and triphenylphosphine // *Chemistry of Natural Compounds*. 2004. Vol. 40. P. 406–407. DOI: 10.1023/B:CONC.0000048259.21776.2e.
- 13.** Малинкина О.Н., Провозина А.А., Шиповская А.Б. Оценка химического взаимодействия гидрохлорида хитозана с аскорбиновой кислотой методами ИК- и ЯМР-спектроскопии // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия «Химия. Биология. Экология». 2014. Т. 14. N 3. С. 20–24. EDN: SXUADF.
- 14.** Черепанов И.С. Синтез и антиокислительная активность продуктов конденсации *D*-глюкозы с п-аминоацетанилидом // Химия и технология органических веществ. 2020. N 3. С. 71–78. DOI: 10.5446/8/25876724_2020_3_71. EDN: ZFCPUG.
- 15.** Abraham J.P., Sajan D., Hubert Joe I., Jayakumar J.S. Molecular structure, spectroscopic studies and first-order molecular hyperpolarizabilities of *p*-aminoacetanilide // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2008. Vol. 71, no. 2. P. 355–367. DOI: 10.1016/j.saa.2008.01.010.
- 16.** Черепанов И.С., Корепанова Я.С. Поведение антиоксидантов ряда N-гликозиларилидаминов в условиях окислительного стресса // Технология и товароведение инновационных пищевых продуктов. 2021. N 1. С. 3–7.
- DOI: 10.33979/2219-8466-2021-66-1-3-7. EDN: VIONRL.
- 17.** Пирниязов К.К., Анварова Г.К., Раширова С.Ш. Влияние условий синтеза на комплексообразование хитозана с аскорбиновой кислотой // Известия Уфимского научного центра Российской академии наук. 2018. N 3. С. 72–74. EDN: XWQPKH.
- 18.** Casian T., Reznek A., Vonica-Gligor A.L., Van Renterghem J., De Beer T., Tomuță I. Development, validation and comparison of near infrared and Raman spectroscopic methods for fast characterization of tablets with amlodipine and valsartan // *Talanta*. 2017. Vol. 167. P. 333–343. DOI: 10.1016/j.talanta.2017.01.092.
- 19.** Dabbagh H.A., Azami F., Farrokhpour H., Chermañini N. UV-Vis, NMR and FTIR spectra of tautomers of vitamin C. Experimental and DFT calculation // *Journal of the Chilean Chemical Society*. 2014. Vol. 59, no. 3. P. 2248–2254. DOI: 10.4067/S0717-97072014000300013.
- 20.** Ferrer E., Williams P., Baran E. Interaction of vanadyl (IV) cation with *L*-ascorbic acid and related system // *Zeitschrift für Naturforschung B*. 1998. Vol. 53, no. 2. P. 256–262. DOI: 10.1515/znb-1998-0220.
- 21.** 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, no. 3. P. 479–480. DOI: 10.1111/j.1432-1033.1984.tb07941.x.
- 22.** Saleh T.A.-K., Al-Samarrai R.R.H., Abdul-Razzaq N.E. The antioxidant and antimicrobial activity for some new synthesized Schiff base derived from ascorbic acid // *International Journal of Research in Pharmaceutical Sciences*. 2019. Vol. 10, no. 2. P. 1510–1515. DOI: 10.26452/ijrps.v10i2.730.
- 23.** Tajmir-Riahi H.A. Coordination chemistry of vitamin C. Part I. Interaction of *L*-ascorbic acid with alkaline earth metal ions in the crystalline solid and aqueous solution // *Journal of Inorganic Biochemistry*. 1990. Vol. 40, no. 2. P. 181–188. DOI: 10.1016/0162-0134(90)80051-x.
- 24.** Onoda H., Inoue Y., Ezawa T., Murata I., Chantadee T., Limmatvapirat S., et al. Preparation and characterization of triamterene complex with ascorbic acid derivatives // *Drug Development and Industrial Pharmacy*. 2020. Vol. 46, no. 12. P. 2032–2040. DOI: 10.1080/03639045.2020.1842439.
- 25.** Wang L., Choi W.M., Chung J.S., Hur S.H. Multicolor emitting N-doped carbon dots derived from ascorbic acid and phenylenediamine precursors // *Nanoscale Research Letters*. 2020. Vol. 15. P. 222. DOI: 10.1186/s11671-020-03453-3.
- 26.** Wang P., Wang Y., Sun Y., Cao Z., Zhu W., Wang H. Thermal and spectroscopic studies of the thermal-oxidation stabilities of lubricants // *Journal of Applied Spectroscopy*. 2021. Vol. 88. P. 847–854. DOI: 10.1007/s10812-021-01249-6.

REFERENCES

- 1.** Spizzirri U., Garullo G., De Cicco L., Crispini A., Scarpelli F., Restuccia D., et al. Synthesis and characterization of a (+)-catechin and *L*(+)-ascorbic acid cocrystal as a new functional ingredient for tea drink. *Helijon*. 2019;5(8):e02291. DOI: 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;8(6):207. DOI: 10.3390/foods8060207.
- 3.** Inoue Y., Horage M., Suzuki R., Niijima D., Urano R., Ando S., et al. Study on complexation of ascorbic acid

- derivatives with γ -cyclodextrin. *International Journal of Pharmacy*. 2017;7(1):9-21.
- 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;137:966-972. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.07.059.
- 5.** Palanisamy V., Sanphui P., Palanisamy K., Prakash M., Bansail A.K. Design of ascorbic acid eutectic mixtures with sugars to inhibit oxidative degradation. *Frontiers in Chemistry*. 2022;10:754269. DOI: 10.3389/fchem.2022.754269.
- 6.** Zhang H., Zeng H., Li M., Song Y., Tian S., Xiong J., et al. Novel ascorbic acid co-crystal formulations for improved stability. *Molecules*. 2022;27(22):7998. DOI: 10.3390/molecules27227998.
- 7.** Farias M.D.P., Albuquerque P.B.S., Soares P.A.G., de Sá D.M.A.T., Vicente A.A., Carneiro-da-Cunha M.G. Xyloglucan from *Hymenaea courbaril* var. *courbaril* seeds as encapsulating agent of L-ascorbic acid. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2018;107:1559-1566. DOI: 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;45(4):536-545. DOI: 10.1016/j.jpba.2007.07.030.
- 9.** Xavier A.J.M., Raj M.A., Marie J.M. Synthesis and spectral characterization of an aminoacetophenone-based Schiff base and its interaction studies with ascorbic acid. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*. 2012;4(1):669-672.
- 10.** Sarybayeva B.D., Pishchugin F.V., Tuleberdiev I.T. Kinetics and the mechanism of interaction of L-ascorbic acid with nitrogen-containing organic compounds. *Nauchnoe obozrenie. Mezhdunarodnyi nauchno-prakticheskii zhurnal*. 2017;3:66. (In Russian). EDN: ZGIVYP.
- 11.** Pischetsrieder M., Larisch B., Muller U., Severin T. Reaction of ascorbic acid with aliphatic amines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 1995;43(12):3004-3006. DOI: 10.1021/jf00060a002.
- 12.** Dikusar E.A., Kozlov N.G., Mel'nicuk L.A. Salts of L-ascorbic acid with certain substituted amines and triphenylphosphine. *Chemistry of Natural Compounds*. 2004;40:406-407. DOI: 10.1023/B:CONC.0000048259.21776.2e.
- 13.** Malinkina O.N., Provozina A.A., Shipovskaya A.B. Evaluation of the chemical interaction between chitosan hydrochloride and ascorbic acid by IR and NMR spectroscopy. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*. 2014;14(3):20-24. (In Russian). EDN: SXUADF.
- 14.** Cherepanov I.S. Synthesis and antioxidative activity of D-glucose - p-aminoacetanilide condensation products. *Chemistry and Technology of Organic Substances*. 2020;3:71-78. (In Russian). DOI: 10.54468/25876724_2020_3_71. EDN: ZFCPUG.
- 15.** Abraham J.P., Sajan D., Hubert Joe I., Jayakumar J.S. Molecular structure, spectroscopic studies and first-order molecular hyperpolarizabilities of p-aminoacetanilide.
- Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2008;71(2):355-367. DOI: 10.1016/j.saa.2008.01.010.
- 16.** Cherepanov I.S., Korepanova Ya.S. Behavior of N-glycosylaryldiamine antioxidants under oxidative stress conditions. *Technology and merchandising of the innovative foodstuff*. 2021;1:3-7. (In Russian). DOI: 10.33979/2219-8466-2021-66-1-3-7. EDN: VIONRL.
- 17.** Pirniyazov K.K., Anvarova G.K., Rashidova S.Sh. Effect of synthesis conditions on the complexation of chitosan with ascorbic acid. *Proceedings of the RAS Ufa Scientific Centre*. 2018;3:72-74. (In Russian). EDN: XWQPKH.
- 18.** Casian T., Reznec A., Vonica-Gligor A.L., Van Renterghem J., De Beer T., Tomuță I. Development, validation and comparison of near infrared and Raman spectroscopic methods for fast characterization of tablets with amlodipine and valsartan. *Talanta*. 2017;167:333-343. DOI: 10.1016/j.talanta.2017.01.092.
- 19.** Dabbagh H.A., Azami F., Farrokhpour H., Cheremahini N. UV-Vis, NMR and FTIR spectra of tautomers of vitamin C. Experimental and DFT calculation. *Journal of the Chilean Chemical Society*. 2014;59(3):2248-2254. DOI: 10.4067/S0717-97072014000300013.
- 20.** Ferrer E., Williams P., Baran E. Interaction of vanadyl (IV) cation with L-ascorbic acid and related system. *Zeitschrift für Naturforschung B*. 1998;53(2):256-262. DOI: 10.1515/znb-1998-0220.
- 21.** 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;138(3):479-480. DOI: 10.1111/j.1432-1033.1984.tb07941.x.
- 22.** Saleh T.A.-K., Al-Samarrai R.R.H., Abdul-Razzaq N.E. The antioxidant and antimicrobial activity for some new synthesized Schiff base derived from ascorbic acid. *International Journal of Research in Pharmaceutical Sciences*. 2019;10(2):1510-1515. DOI: 10.26452/ijrps.v10i2.730.
- 23.** Tajmir-Riahi H.A. Coordination chemistry of vitamin C. Part I. Interaction of L-ascorbic acid with alkaline earth metal ions in the crystalline solid and aqueous solution. *Journal of Inorganic Biochemistry*. 1990;40(2):181-188. DOI: 10.1016/0162-0134(90)80051-x.
- 24.** Onoda H., Inoue Y., Ezawa T., Murata I., Chantadee T., Limmatvapirat S., et al. Preparation and characterization of triamterene complex with ascorbic acid derivatives. *Drug Development and Industrial Pharmacy*. 2020;46(12):2032-2040. DOI: 10.1080/03639045.2020.1842439.
- 25.** Wang L., Choi W.M., Chung J.S., Hur S.H. Multicolor emitting N-doped carbon dots derived from ascorbic acid and phenylenediamine precursors. *Nanoscale Research Letters*. 2020;15:222. DOI: 10.1186/s11671-020-03453-3.
- 26.** Wang P., Wang Y., Sun Y., Cao Z., Zhu W., Wang H. Thermal and spectroscopic studies of the thermal-oxidation stabilities of lubricants. *Journal of Applied Spectroscopy*. 2021;88:847-854. DOI: 10.1007/s10812-021-01249-6.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Черепанов Игорь Сергеевич,

К.Х.н., доцент,
Удмуртский государственный университет,
426034, г. Ижевск, ул. Университетская, 1,
Российская Федерация,
✉ cherchem@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-0880-5474>

Тарасова Дарья Александровна,

ассистент,
Удмуртский государственный университет,
426034, г. Ижевск, ул. Университетская, 1,
Российская Федерация,
dashatarasova20@mail.ru
<https://orcid.org/0009-0005-4555-2196>

Егорова Алина Игоревна,

ассистент,
Удмуртский государственный университет,
426034, г. Ижевск, ул. Университетская, 1,
Российская Федерация,
ealiapril@gmail.com
<https://orcid.org/0009-0002-6602-4008>

Вклад авторов

И.С. Черепанов – разработка концепции, разработка методологии, курирование данных, научное руководство, редактирование рукописи.
Д.А. Тарасова – проведение исследования, валидация результатов, получение финансирования.
А.И. Егорова – проведение исследования, визуализация, валидация результатов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Информация о статье

Поступила в редакцию 26.12.2024.
Одобрена после рецензирования 16.04.2025.
Принята к публикации 03.12.2025.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Igor S. Cherepanov,

Cand. Sci. (Chemistry), Associate Professor,
Udmurt State University,
1, Universitetskaya St., Izhevsk, 426034,
Russian Federation,
✉ cherchem@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-0880-5474>

Dar'ya A. Tarasova,

Assistant,
Udmurt State University,
1, Universitetskaya St., Izhevsk, 426034,
Russian Federation,
dashatarasova20@mail.ru
<https://orcid.org/0009-0005-4555-2196>

Alina I. Egorova,

Assistant,
Udmurt State University,
1, Universitetskaya St., Izhevsk, 426034,
Russian Federation,
ealiapril@gmail.com
<https://orcid.org/0009-0002-6602-4008>

Contribution of the authors

Igor S. Cherepanov – conceptualization, methodology, data curation, supervision, editing.
Dar'ya A. Tarasova – investigation, validation, funding acquisition.
Alina I. Egorova – investigation, visualization, validation.

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

Information about the article

The article was submitted 26.12.2024.
Approved after reviewing 16.04.2025.
Accepted for publication 03.12.2025.