



УДК 542.9

**STUDY OF ANTIOXIDANT CAPACITY OF BLACK ELDER BERRIES
ANTHOCYANINS USING THE METHOD OF COMPUTER CHEMISTRY
ДОСЛІДЖЕННЯ АНТИОКСИДАНТНОЇ ЗДАТНОСТІ АНТОЦΙΑНІВ ЯГІД БУЗИНИ
ЧОРНОЇ МЕТОДОМ КОМП'ЮТЕРНОЇ ХІМІЇ**

Stetsenko N.O. / Стеценко Н.О.*c.s.s., as.prof. / к.х.н., доц.*

ORCID: 0000-0001-6710-024X

Goyko I.Yu. / Гойко І.Ю.*c.t.s., as.prof. / к.т.н., доц.*

ORCID: 0000-0000-1680-5087

Bashta A.O. / Башта А.О.*c.t.s., as.prof. / к.т.н., доц.*

ORCID: 0000-0003-0310-3788

*National University of Food Technologies,**Kyiv, Volodymyrska str. 68, 01601**Національний університет харчових технологій,**Київ, вул. Володимирська 68, 01601*

Анотація. У роботі проведено аналіз просторової та електронної будови антоціанів плодів бузини чорної ціанідин-3-0-глюкозиду та ціанідин-3-самбубіозиду з метою визначення їх антиоксидантної здатності. Розрахунки виконані з використанням програмного пакету HyperChem у напівемпіричному валентному наближенні методом РМЗ. За значенням заряду на атомах кисню гідроксильних груп молекул встановлено, що антоціани проявляють високу здатність до нейтралізації вільних радикалів при відщепленні власних протонів. Вони належать до електрофілів, тому у хімічних реакціях легко захоплюють неспарені електрони вільних радикалів, що підтверджує їх високі антиоксидантні властивості.

Ключові слова: бузина чорна, антоціани, антиоксиданти, комп'ютерна хімія, моделювання, антиоксидантна активність, реакційна здатність.

Вступ.

Аналіз сучасного стану здоров'я населення України та зв'язку здоров'я із особливостями раціону харчування, харчовими звичками людей дозволяє констатувати, що нестача значної кількості есенціальних нутрієнтів впливає на зростання розповсюдженості «хвороб цивілізації», пов'язаних із нераціональним та полідефіцитним харчуванням [1]. Ситуація ускладнюється впливом незадовільного стану навколишнього середовища, наявністю хронічного стресу, шкідливих звичок, які викликають активацію вільнорадикального окиснення у тканинах живого організму.

Недостатнє споживання овочів, ягід, фруктів є ще однією з причин неналежного надходження до організму речовин з антиоксидантними властивостями, таких як поліфенольні сполуки, біофлавоноїди, антоціани тощо. Ці речовини ефективно захищають судини та нейрони від ушкоджень вільними радикалами, проявляють протиракову, антибактеріальну та протизапальну дію, попереджають розвиток багатьох захворювань. В організмі людини і тварин подібні сполуки не синтезуються, а надходять разом з рослинною їжею та включаються до складу багатьох життєво необхідних сполук. Тому вивчення їх будови, властивостей, антиоксидантної та реакційної здатності є важливим



завданням як для харчової хімії, нутриціології, так і для харчової промисловості, особливо для технологій харчових продуктів оздоровчого, функціонального та профілактичного призначення.

Метою роботи є вивчення структури та властивостей антоціанів плодів бузини чорної та визначення їх антиоксидантної здатності.

Матеріали і методи.

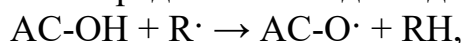
Відомо, що бузина чорна є дикорослою рослиною з різноманітним фенольним та вітамінним комплексами. Її ягоди здавна відомі населенню як лікарська, технічна і харчова сировина. Плоди містять як низькомолекулярні фенольні речовини (антоціани, катехіни, флавоноли, флаволи, флавонолові глікозиди) так і високомолекулярні (поліфеноли). У ягодах бузини чорної переважають антоціани, спектр дії яких дуже широкий – капіляроукріплюючий, імуномодулюючий, антиоксидантний, регуляторний, протизапальний, адаптогенний [2]. Основними представниками антоціанів у ягодах бузини чорної є ціанідин-3-О-глюкозид та ціанідин-3-самбубіозид, тому саме вони були обрані як предмети даного дослідження.

На властивості та реакційну здатність біологічно активних речовин суттєво впливає їхня просторова будова [3]. Оцінити геометричні параметри молекул та встановити енергетичні характеристики і реакційну здатність можна за допомогою методів молекулярної механіки та квантової хімії, які реалізовані у сучасних комп'ютерних програмах. З розвитком квантової теорії можливість прогнозувати геометричну будову молекул та властивості речовин отримала справжнє наукове підґрунтя. Галузь науки, яка отримала назву комп'ютерна хімія, не обмежується лише квантово-хімічними розрахунками і включає широке коло теоретичних методів, у тому числі різноманітні емпіричні та напівемпіричні методи розрахунку фізико-хімічних властивостей речовин, бази даних, чисельне моделювання статистичних характеристик і динаміки хімічних процесів [4].

Відомим програмним комплексом, який дозволяє проводити дослідження просторової будови біологічно активних сполук та їх властивостей, є *HyperChem*. Він має розвинений інтерфейс, дозволяє обмін інформації з іншими програмами, результати проведених у ньому розрахунків є швидкими та точними, вони надають можливість адекватно відтворити експериментальні дані. Усі розрахунки в даній роботі були проведені у середовищі програми *HyperChem* у напівемпіричному валентному наближенні методом РМ3, який є одним з найсучасніших квантово-хімічних параметричних наближень.

Результати.

Для прогнозування властивостей та реакційної здатності антоціанів можна застосовувати квантово-хімічні підходи, що враховують електростатичні взаємодії між електронами та ядрами. Для цього необхідно встановити взаємозв'язок між електронною будовою антоціанів та їх здатністю вступати у одноелектронні реакції з вільними радикалами відповідно до рівняння:



де AC – антоціан, OH – гідроксильна група, R· – вільний радикал.

Першим етапом досліджень є аналіз розподілу електронних зарядів на



атомах, що утворюють гідроксильні групи. Кількість таких груп буде вказувати на число місць, де проходить реакція, а величина електронного заряду на атомі оксигену – на реакційну здатність даного атома при взаємодії з вільними радикалами.

Було вивчено розподіл електронних зарядів на атомах оксигену гідроксильних груп молекул ціанідин-3-О-глюкозиду та ціанідин-3-самбубіозиду, які є основними представниками антоціанів у ягодах бузини чорної. Для порівняння визначили електронні заряди на аналогічних атомах у молекулі кверцетину, який вважають «еталонним» антиоксидантом. Трьохвимірні моделі вказаних молекул, оптимізовані за допомогою програми *HyperChem*, із зазначенням символів атомів та їх номерів, показані на рисунках 1–3.

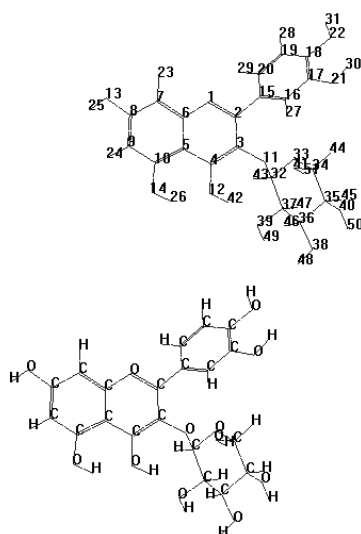


Рисунок 1 – Модель молекули ціанідин-3-0-глюкозиду

Авторська розробка

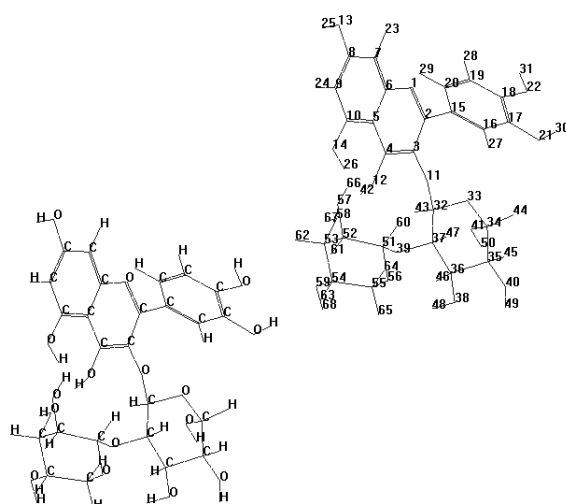


Рисунок 2 – Модель молекули ціанідин-3-самбубіозиду

Авторська розробка

Найпростішою за хімічною структурою є молекула кверцетину, вона складається з найменшої кількості атомів, що об'єднані у фенільне ядро та



бензопіранон, які у просторі розташовані в одній площині, тобто молекула є плоскою, двовимірною. У молекулі ціанідин-3-0-глюкозиду додатково є глюкозидний залишок, приєднаний до атому С₃. Він впливає на просторове розташування бензопіранону, у зв'язку з цим молекула стає трьохвимірною.

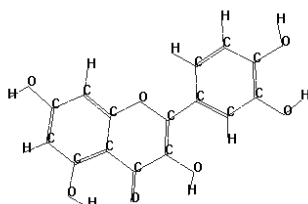
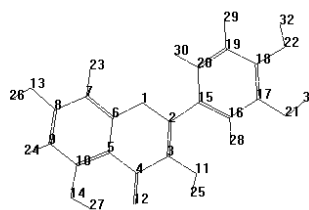


Рисунок 3 – Модель молекули кверцетину

Авторська розробка

Найскладнішою є будова молекули ціанідин-3-самбубіозиду, у складі якої є два глюкозидні залишки. У таблиці 1 можна прослідкувати за зміною молекулярної маси, теплоти утворення та кількості валентних електронів у досліджених молекулах.

Таблиця 1 - Характеристики молекул флавоноїдів

Характеристика	Кверцетин	Ціанідин-3-0-глюкозид	Ціанідин-3-самбубіозид
Формула	C ₁₅ H ₁₀ O ₇	C ₂₁ H ₂₁ O ₁₁ ⁺	C ₂₆ H ₂₉ O ₁₅ ⁺
Молекулярна маса, г/моль	302,23	449,4	581,5
Загальна енергія, ккал/моль	-91924,09	-142745,08	-186243,64
Теплота утворення, ккал/моль	-224,30	-422,90	-584,69
Кількість електронів	112	171	223

Авторська розробка

Результати досліджень розподілу електронних зарядів на атомах оксигену антоціанів та кверцетину представлені у таблиці 2.

Для прогнозування антиоксидантних властивостей флавоноїдів можна припустити, що протон гідроксильної групи буде найлегше відщеплюватися від оксигену на тих атомах, де абсолютний заряд є найменшим, тобто де сила протягування та утримання протону найслабша. Можна зробити висновок, що заряди на атомах оксигену у глюкозидних частинах молекул ціанідинів більші по модулю, отже, такі атоми міцно утримують водень, який не буде брати активну участь у нейтралізації вільних радикалів. Тому для порівняння антиоксидантних властивостей досліджених молекул варто аналізувати характеристики атомів, що входять до фенольного ядра – O₁₁, O₁₂, O₁₃, O₁₄, O₂₁



та O_{22} . Різниця у величинах зарядів на атомах O_{14} , O_{21} та O_{22} для всіх трьох молекул є незначною. Для атомів O_{11} та O_{12} абсолютні значення зарядів антоціанів бузини чорної менші, ніж для кверцетину. Це свідчить про більшу здатність таких молекул до нейтралізації вільних радикалів за рахунок відщеплення протонів гідроксильних груп.

Таблиця 2 - Величини електронного заряду (q) на атомах гідроксильних груп флавоноїдів

Атом	Електронний заряд (q), eV		
	Кверцетин	Ціанідин-3-0-глюкозид	Ціанідин-3-самбубіозид
O_{11}	-0.211681	-0.178605	-0.187716
O_{12}	-0.398343	-0.260342	-0.242262
O_{13}	-0.219983	-0.221772	-0.242262
O_{14}	-0.249941	-0.244403	-0.248100
O_{21}	-0.217977	-0.224365	-0.223309
O_{22}	-0.238145	-0.243437	-0.242343
O_{38}	-	-0.311815	-0.325000
O_{39}	-	-0.313490	-0.249106
O_{40}	-	-0.311905	-0.315437
O_{41}	-	-0.331154	-0.329230
O_{56}	-	-	-0.280918
O_{57}	-	-	-0.305227
O_{58}	-	-	-0.319207
O_{59}	-	-	-0.307635

Авторська розробка

Також було проаналізовано заряди молекулярних орбіталей. Головне значення мають характеристики найбільш високої зайнятої молекулярної орбіталі (ВЗМО) та найбільш низької вакантної молекулярної орбіталі (НВМО). Форми цих двох граничних орбіталей дозволяють робити висновки про механізми реакцій, оскільки електрофільні атаки найчастіше проходять у місці найбільших значень ВЗМО, а нуклеофільні – в області найбільших значень НВМО [4]. Якщо $E_{НВМО} < 0$, молекула буде електрофілом і в хімічних реакціях вона легше захоплює електрон. Значення енергій орбіталей досліджених молекул представлені у таблиці 3.

Встановлено, що всі досліджені молекули є електрофілами та в хімічних реакціях вони легко захоплюють неспарені електрони вільних радикалів. Найбільше виражені такі властивості у кверцетину, у обох молекул ціанідинів за абсолютним значенням енергії менші, але мають від'ємні значення, що підтверджує їх антиоксидантні властивості.



Таблиця 3 – Енергії молекулярних орбіталей флавоноїдів

Характеристика	Кверцетин	Ціанідин-3-0- глюкозид	Ціанідин-3- самбубіозид
ЕНВМО, eV	-1,088	-0,2828	-0,229
ЕВЗМО, eV	-8,613	-3,779	-4,002

Авторська розробка

Висновки. Були проведені дослідження будови та реакційної здатності антоціанів плодів бузини чорної ціанідин-3-0-глюкозиду та ціанідин-3-самбубіозиду у порівнянні з кверцетином. За значенням заряду на атомах кисню гідроксильних груп встановлено, що молекули антоціанів проявляють високу здатність до нейтралізації вільних радикалів при відщепленні протонів. Всі сполуки належать до електрофілів, тому у хімічних реакціях вони легко захоплюють неспарені електрони вільних радикалів, що підтверджує їх високі антиоксидантні властивості. Отримані результати визначають доцільність використання ягід бузини чорної для виробництва функціональних інгредієнтів, дієтичних добавок, натуральних збагачувачів різних харчових середовищ у технологіях харчових продуктів оздоровчого та профілактичного призначення.

Література:

1. Башта А. О., Стеценко Н. О., Бажай-Жежерун С. А. Дослідження особливостей харчування студентської молоді і рівня її усвідомлення факторів ризику хронічних неінфекційних захворювань // Наукові праці НУХТ. – 2023. – Т. 29, № 4. – С. 148-161.
2. Хомич Г. П., Капрельянц Л. В., Ткач Н. І. Дослідження технологічних властивостей ягід бузини чорної // Тематичний збірник наукових праць «Обладнання та технології харчових виробництв». ДонНУЕТ. – 2012. – Вип. 28. – С. 387-392.
3. Сімахіна Г. О., Стеценко Н. О., Науменко Н. В. Біологічно активні речовини в харчових технологіях : підручник. – К. : НУХТ, 2016. – 455 с.
4. Стеценко Н.О., Дегтярьов Л.С., Фролова Н.Е., Іванова В.Д. Основи комп'ютерної хімії біологічно активних речовин: конспект лекцій. – К. : НУХТ, 2012. 87 с.

Abstract. The paper analyzes the spatial and electronic structure of the anthocyanins of black elderberry fruits, cyanidin-3-0-glucoside and cyanidin-3-sambubioside, in order to determine their antioxidant capacity in comparison with quercetin. Calculations were performed using the HyperChem software package in the semiempirical valence approximation using the PM3 method. According to the value of the charge on the oxygen atoms of the hydroxyl groups of the molecules, it was established that anthocyanins show a high ability to neutralize free radicals when splitting off their own protons. They belong to electrophiles, so in chemical reactions they easily capture unpaired electrons of free radicals, which confirms their high antioxidant properties.

Key words: black elderberry, anthocyanins, antioxidants, computational chemistry, modeling, antioxidant activity, reactivity.

Стаття відправлена: 20.12.2023 р.

© Стеценко Н.О., Гойко І.Ю., Башта А.О.