

ПОЛУЧЕНИЕ КВЕРЦЕТИНА КИСЛОТНЫМ ГИДРОЛИЗОМ РУТИНА

© Э. Р. Каримова^{1*}, Л. А. Балтина², М. И. Абдуллин¹¹Башкирский государственный университет
Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.²Уфимский Институт химии РАН
Россия, Республика Башкортостан, 450054 г. Уфа, пр. Октября, 71.

Тел./факс: +7 (347) 228 62 55.

*Email: elza-karimova@mail.ru

Оптимизированы условия получения кверцетина гидролизом рутина водными растворами минеральных кислот. Максимальный выход кверцетина составил 93.3% при гидролизе 5% H₂SO₄ в течение 3 ч.

Ключевые слова: флавоноиды, кверцетин, рутин, гидролиз, кислоты.

Рутин (кверцетин-3-рутинозид или 3-рамноглокозил-3,5,7,3,4-пентаоксафлавоон) (C₂₇H₃₀O₁₆) (1) является одним из самых известных и универсальных флавоноидов, обладающих Р-витаминной активностью, молекула которого образована флавонолом кверцетином (2) и дисахаридом рутинозой. Рутин и кверцетин (КВ) применяются для профилактики и лечения заболеваний, сопровождающихся нарушением проницаемости сосудов. Они способствуют усвоению аскорбиновой кислоты в организме человека, обладают выраженными капилляро-стабилизирующими, радиопротекторными, регенеративными и кардиопротекторными свойствами, оказывают мощное антиоксидантное, спазмолитическое, противовоспалительное, антисклеротическое и диуретическое действия [1, 2].

Р-витаминная активность КВ вдвое превосходит рутин, а при некоторых патологиях его лечебные свойства выше в 4–5 раз. КВ является природным антиоксидантом, способным обезвреживать канцерогены, вызывающие деформацию ДНК, препятствует образованию тромбов и защищает клеточные мембраны от перекисного окисления липидов, обладает гепатопротекторной, противовоспалительной, противоязвенной и противоопухолевой активностями [3–5].

Одним из доступных способов получения КВ является кислотный гидролиз рутина. Цель данной работы – оптимизация условий гидролиза рутина водными растворами минеральных кислот с получением КВ.

Для подбора оптимальных условий получения КВ 2 гидролизом рутина 1 реакцию проводили путем кипячения в водных растворах 2.5%-ной серной,

5%-ной серной и 5%-ной соляной кислот с контролем конверсии по ТСХ в системе этилацетат:этанол, 25:1 (v/v) (Схема 1). Продукт гидролиза – КВ 2 отделяли и перекристаллизовывали из 70%-ного этанола, выход определяли гравиметрически. Условия опытов и выходы КВ приведены в табл. 1.

Таблица 1

Выход кверцетина и продолжительность реакции гидролиза рутина водными растворами минеральных кислот

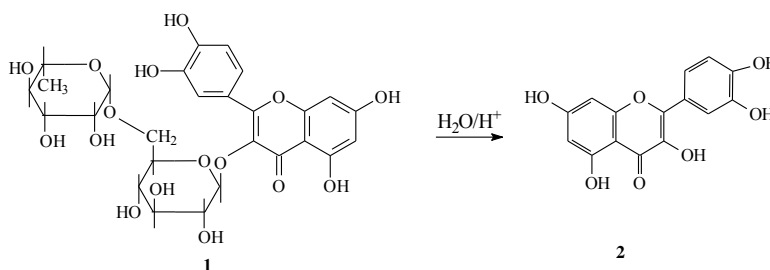
Условия гидролиза	Время реакции	Выход КВ (2)
H ₂ SO ₄ , 2.5%	6 часов	90.0%
H ₂ SO ₄ , 5.0%	3 часа	93.3%
HCl, 5.0%	8 часов	81.6%

Оптимальным условием гидролиза рутина (по времени реакции и выходу продукта) является гидролиз водным раствором 5%-ной H₂SO₄. Конверсия рутина зависит от продолжительности реакции. Через 5 минут рутин гидролизировался на 20%, через 35 минут гидролиз прошел на 50%, а через 180 минут кипячения в реакционной массе исходного соединения не обнаруживали (рис. 1).

Экспериментальная часть

Тонкослойную хроматографию (ТСХ) проводили на пластинках Сорбфил (Сорбополимер, Россия), используя систему растворителей этилацетат:этанол, 25:1 (v/v). Пятна веществ обнаруживали 5%-ным раствором H₂SO₄ с последующим нагреванием пластинок при 110–120 °С в течение 2–3 мин. Температуры плавления определяли на микростолке Voetius. Для реакции использовали рутин, выделенный из шелухи гречихи посевной по методу [6]. В

Схема 1



качестве эталонных образцов применяли рутин и КВ с чистотой 99% (PhytoPlan[®], Heidelberg).

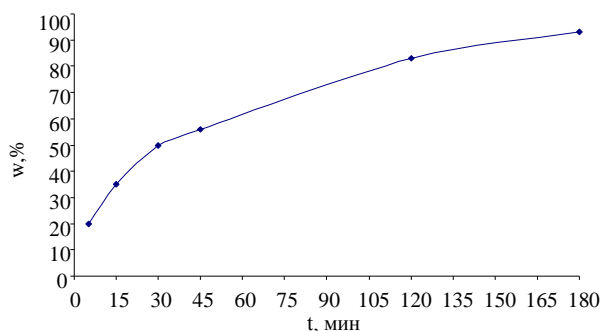


Рис. 1. Конверсия рутина при гидролизе 5% H₂SO₄.

1. Рутин, 0.61 г (1 ммоль), суспензировали в 60 мл 2.5%-ной серной кислоты и кипятили с обратным холодильником в течение 6 ч с контролем по ТСХ. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции, сушили и перекристаллизовывали из 70%-ным этанола. Выход КВ 0.27 г (90.0%). Т. пл. 309–310°C. Лит. [7]: Т. пл. 316–317°C; [8]: Т. пл. 313–314°C. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3400–3200 (ОН), 1663, 1610, 1560, 1522. Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, Py-d₅, δ , м.д.): 11.85 (уш.с., 5ОН), 7.12 (1H, с, H2'), 6.65 (1H, д, J = 8.1 Гц, H6'), 5.95 (1H, д, J = 8.1 Гц, H5'), 5.30 (1H, с, H6), 5.20 (1H, с, H8). Спектр ЯМР ¹³C (75.5 МГц, Py-d₅, δ , м.д.): 177.1 (C4), 166.6 (C7), 161.8 (C9), 156.9 (C5, C2), 147.2 (C4'), 146.5 (C3'), 137.3 (C3), 123.3 (C6'), 120.5 (C1'), 116.1 (C2', C5'), 103.9 (C10), 98.7 (C6), 93.0 (C8).

2. Рутин, 0.61 г (1 ммоль), суспензировали в 60 мл 5%-ной серной кислоты и кипятили с обратным холодильником в течение 3 ч с контролем по ТСХ. КВ отделяли как описано выше и перекристаллизовывали из 70%-ного этанола. Выход 93.3%.

3. Рутин, 0.61 г (1 ммоль) суспензировали в 60 мл 5%-ной соляной кислоты и кипятили с обратным холодильником в течение 8 ч с контролем по ТСХ. КВ отделяли как описано выше и перекристаллизовывали из 70%-ного этанола. Выход 81.6%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Машковский М. Д. Лекарственные средства. 15-е изд. М.: Новая Волна, 2005. 1200 с.
2. Березов Т. Т., Коровкин Б. Ф. Биологическая химия. М.: Медицина, 1998. 704 с.
3. Запрометов М. Н. Фенольные соединения. Распространение, метаболизм и функции в растениях. М.: Наука, 1993. 272 с.
4. Тюкавкина Н. А., Руленко И. А., Колесник Ю. А. Природные флавоноиды как пищевые антиоксиданты и биологически активные добавки // Вопросы питания. 1996. №2. С. 33–37.
5. Пронченко Г. Е. Лекарственные растительные средства. М.: ГЭОТАР-МЕД, 2002. 288 с.
6. Каримова Э. Р., Ямансарова Э. Т., Куковинцев О. С., Абдуллин М. И. Групповой состав фенольных соединений, извлекаемых из плодовых оболочек гречихи посевной (*Fagopyrum Esculentum* Moench) // Вестник БашГУ. 2011. В. №4. Т.16. С.1167–1169.
7. Шкорина Е. Д. Состав и комплексная переработка отходов производства гречихи: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Владивосток, 2007. 25 с.
8. Лоскутова Е. Н. Научное и информационное обеспечение по исследованию состава отходов производства гречихи для обоснования возможности получения ценных продуктов // VI Международная студенческая электронная научная конференция «Студенческий научный форум» – 2014 [Электронный ресурс]. URL: <http://scienceforum.ru/2014/2/7027>.

Поступила в редакцию 07.03.2016 г.

PRODUCTION OF QUERCETIN BY ACID HYDROLYSIS OF RUTIN© E. R. Karimova^{1*}, L. A. Baltina², M. I. Abdullin¹¹*Bashkir State University**32 Zaki Validi St., 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*²*Ufa Institute of Chemistry, RAS**71 Oktyabrya Ave., 450054 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

Phone: +7 (347) 228 62 55.

*Email: elza-karimova@mail.ru

Rutin (quercetin-3-rutinoside or 3-ramnoglucosyl 3,5,7,3,4-pentaoxyflavon) (C₂₇H₃₀O₁₆) is one of the most famous and universal flavonoids with P-vitamin activity, a molecule of which is formed by the flavonol quercetin and the disaccharide rutinose. Rutin and quercetin are used for the prevention and treatment of diseases involving violations of vascular permeability. They help enhance the absorption of ascorbic acid in the human body, have strong radioprotective, cardioprotective and regenerative properties, have powerful antioxidant, antispasmodic, anti-inflammatory, diuretic and anti-sclerotic actions. One of the available methods of quercetin production is acid hydrolysis of Rutin. For selection of optimum conditions for quercetin production, rutin was dissolved in the aqueous solutions of mineral acids. The conversion was monitored by TLC. The product of hydrolysis, quercetin, was separated and recrystallized from 70% ethanol, the yield was determined gravimetrically. The yield of quercetin was 90% with the use of 5% hydrochloric acid, 81.6% with the use of 2.5% sulfuric acid, and 93.3% with the use of 5% sulphuric acid. Conversion of rutin depends on the reaction duration. 20% of rutin was dissolved after 5 minutes, 50% passed hydrolysis after 35 minutes, and after 180 minutes of boiling the initial compound was not detected in the reaction mass. Thus, the optimal condition for rutin hydrolysis is reaction in 5% H₂SO₄ for 3 h, the yield of quercetin is 93.3%.

Keywords: *flavonoids, quercetin, rutin, hydrolysis, acids.*Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.**REFERENCES**

1. Mashkovskii M. D. *Lekarstvennye sredstva* [Medicines]. 15 ed. Moscow: Novaya Volna, 2005.
2. Berezov T. T., Korovkin B. F. *Biologicheskaya khimiya* [Biological chemistry]. Moscow: Meditsina, 1998.
3. Zaprometov M. N. *Fenol'nye soedineniya. Rasprostranenie, metabolizm i funktsii v rasteniyakh* [Phenolic compounds. Distribution, metabolism and functions in plants]. Moscow: Nauka, 1993.
4. Tyukavkina N. A., Rulenko I. A., Kolesnik Yu. A. *Voprosy pitaniya*. 1996. No. 2. Pp. 33–37.
5. Pronchenko G. E. *Lekarstvennye rastitel'nye sredstva* [Herbal medicines]. Moscow: GEOTAR-MED, 2002.
6. Karimova E. R., Yamansarova E. T., Kukovinets O. S., Abdullin M. I. *Vestnik BashGU*. 2011. V. No. 4. Vol. 16. Pp. 1167–1169.
7. Shkorina E. D. *Sostav i kompleksnaya pererabotka otkhodov proizvodstva grechikhi: avtoref. dis. ... kand. khim. nauk. Vladivostok, 2007.*
8. Loskutova E. N. *Nauchnoe i informatsionnoe obespechenie po issledovaniyu sostava otkhodov proizvodstva grechikhi dlya obosnovaniya vozmozhnosti polucheniya tsennykh produktov. VI Mezhdunarodnaya studencheskaya elektronnyaya nauchnaya konferentsiya «Studencheskii nauchnyi forum» – 2014* [Elektronnyi resurs]. URL: <http://scienceforum.ru/2014/2/7027>.

Received 07.03.2016.