

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АКВАКОБАЛАМИНА С ДИГИДРОКСИБЕНЗОЛАМИ**С.В. Макаров, А.Г. Киселева, А.С. Макарова, О.И. Логачева**

Сергей Васильевич Макаров (ORCID 0000-0002-1919-3813)*, Анастасия Геннадьевна Киселева (ORCID 0000-0002-2877-7327), Анна Сергеевна Макарова (ORCID 0000-0003-1111-7186), Ольга Игоревна Логачева (ORCID 0009-0008-5145-7605)

Кафедра технологии пищевых продуктов и биотехнологии, Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: makarov@isuct.ru*, kiseleva_ag@isuct.ru, makarova_anna2009@mail.ru, o.logachiova@yandex.ru

*Спектрофотометрическим методом изучено взаимодействие аквакобаламина (H_2OCbl) с дигидроксибензолами – гидрохиноном, пирокатехином и резорцином в водных растворах. Определены константы скорости и предложены механизмы редокс реакций. Установлено, что при взаимодействии аквакобаламина с гидрохиноном происходит восстановление Cbl^{3+} до Cbl^{2+} ; корриновый лиганд не подвергается модификации. Восстановление аквакобаламина сопровождается замещением молекулы воды молекулой гидрохинона с образованием неустойчивого гидрохинонового комплекса кобаламина (III), продуктами распада которого являются $Cbl(II)$ и феноксильный радикал; последний затем диспропорционирует до *p*-бензохинона и гидрохинона. Показано, что при увеличении pH слабых кислот, нейтральных и слабощелочных водных растворов скорость реакции восстановления аквакобаламина гидрохиноном уменьшается, что связано с ростом концентрации инертного гидроксокобаламина. Показано, что в результате взаимодействия H_2OCbl с пирокатехином также происходит восстановление Co^{3+} до Co^{2+} , однако этот процесс протекает значительно медленнее, чем восстановление аквакобаламина гидрохиноном в тех же условиях. Установлено, что реакция аквакобаламина и резорцина в кислой, нейтральной и щелочной средах не сопровождается изменениями электронных спектров. Следовательно, можно полагать, что реакция резорцина и аквакобаламина в водном растворе не протекает. На основании данных, полученных ранее и в настоящей работе, предложен следующий ряд уменьшения восстановительной активности дигидроксибензолов в водных растворах: гидрохинон \gg пирокатехин $>$ резорцин. Стабильность дигидроксибензолов в водных растворах в присутствии аквакобаламина и в отсутствие кислорода возрастает в обратной последовательности. Предполагается, что причиной высокой реакционной способности гидрохинона по сравнению с другими дигидроксибензолами является низкий дипольный момент молекулы гидрохинона.*

Ключевые слова: аквакобаламин, дигидроксибензолы, гидрохинон, пирокатехин, резорцин, кинетика

INTERACTION OF AQUACOBALAMIN WITH DIHYDROXYBENZENES**S.V. Makarov, A.G. Kiseleva, A.S. Makarova, O.I. Logacheva**

Sergei V. Makarov (ORCID 0000-0002-1919-3813)*, Anastasiya G. Kiseleva (ORCID 0000-0002-2877-7327), Anna S. Makarova (ORCID 0000-0003-1111-7186), Olga I. Logacheva (ORCID 0009-0008-5145-7605)

Department of Food Technology and Biotechnology, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: makarov@isuct.ru*, kiseleva_ag@isuct.ru, makarova_anna2009@mail.ru, o.logachiova@yandex.ru

The interaction of aquacobalamin (H_2OCbl) with dihydroxybenzenes – hydroxyquinone, catechol, resorcinol in aqueous solutions has been studied using UV-vis spectrometry. The rate constants of redox reactions have been determined. Their reaction mechanisms have been suggested. It is shown that reaction of aquacobalamin with hydroquinone is accompanied by reduction

of Cbl(III) to Cbl(II). The structure of corrin ligand does not change. Reduction of aquacobalamin is accompanied by substitution of water by hydroquinone with formation of unstable complex Cbl(III)-hydroquinone decomposing to Cbl(II) and phenoxy radical – the latter further disproportionates to p-benzoquinone and hydroquinone. The rate of reaction between aquacobalamin and hydroquinone in weakly acidic, neutral and weakly alkaline solutions is decreasing with the increase in pH due to formation of inert hydroxocobalamin. Reaction of aquacobalamin with catechol also gives Cbl(II), but this reaction proceeds much slower than reduction of aquacobalamin with hydroquinone under the same conditions. Reaction of aquacobalamin with resorcinol in acidic, neutral and alkaline solutions does not lead to any changes in UV-vis spectra. Therefore it is assumed that resorcinol does not react with H₂OCbl. Based on the previous data and data obtained in this work the following sequence of reducing activity of dihydroxybenzenes in aqueous solutions was proposed: hydroquinone >> catechol > resorcinol. The stability of dihydroxybenzenes in aqueous solutions in the presence of aquacobalamin and in the absence of oxygen increases in the reverse order. The reason of high reducing ability of hydroquinone is assumed to be low dipole moment of hydroquinone molecule.

Keywords: aquacobalamin, dihydroxybenzenes, hydroquinone, catechol, resorcinol, kinetics

Для цитирования:

Макаров С.В., Киселева А.Г., Макарова А.С., Логачева О.И. Взаимодействие аквакобаламина с дигидроксибензолами. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2025. Т. 68. Вып. 3. С. 36–41. DOI: 10.6060/ivkkt.20256803.7163.

For citation:

Makarov S.V., Kiseleva A.G., Makarova A.S., Logacheva O.I. Interaction of aquacobalamin with dihydroxybenzenes. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 3. P. 36–41. DOI: 10.6060/ivkkt.20256803.7163.

ВВЕДЕНИЕ

Кобаламины (Cbls, витамин В₁₂) представляют собой группу соединений, содержащих атом кобальта, связанный с корриновым макроциклом в экваториальном положении, 5,6-диметилбензимидазолом (ДМБИ) в нижнем аксиальном (α) положении и различными лигандами в верхнем (β) положении (CN⁻, CH₃⁻, OH⁻, H₂O и др.) [1, 2]. Кобаламины участвуют в двух важных ферментативных реакциях в организме: переносе метильной группы от метилтетрагидрофолата к гомоцистеину в присутствии метилкобаламина, выступающего в роли кофактора метионинсинтазы, и превращении метилмалонил-КоА в сукцинил-КоА в присутствии аденозилкобаламина, являющегося кофактором L-метилмалонил-КоА-мутазы. В ходе окислительно-восстановительных процессов атом кобальта в кобаламинах может принимать степени окисления +3, +2, +1, образуя, как правило, гекса- (Cbl (III), В_{12a}), пента- (Cbl (II), В_{12r}) и тетракоординационные (Cbl (I), В_{12s}) комплексы, соответственно [1].

Ранее изучена кинетика редокс-реакций кобаламинов с аскорбиновой кислотой [3], моносахаридами [4], а также многими серосодержащими восстановителями [5], включая сульфит, тиосульфат, дитионит [6], сульфоксилат [7], сероводород [8, 9], тиолы [10].

К важнейшим природным восстановителям относятся фенолы, играющие огромную роль в химии, биохимии и пищевой химии [11]. Фенольные фрагменты являются ключевыми компонентами многих биологически активных соединений, в частности, тирозина и фотоактивных белков [12]. К важнейшим нейромедиаторам относятся катехоламины – дофамин, норадреналин и адреналин, содержащие пирокатехиновый фрагмент [13]. Наличие дифенольной группировки в значительной степени определяет антиоксидантные свойства таких широко распространенных природных соединений, как флавоноиды [11]. Следует отметить, что кинетика реакций дигидроксибензолов с кобаламинами до сих пор остается практически не изученной. Настоящая работа выполнена с целью восполнить указанный пробел.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Гидроксокобаламин гидрохлорид (НОСbl, Sigma, содержание основного вещества $\geq 99\%$), гидрохинон (H₂Q, Sigma-Aldrich, содержание основного вещества $\geq 99\%$), пирокатехин (Sigma-Aldrich, содержание основного вещества $\geq 98\%$), резорцин (Sigma-Aldrich, содержание основного вещества $\geq 98\%$) использовались без дополнительной очистки. Другие реактивы имели марку «х.ч.». Все кинетические исследования проводились в анаэ-

робных условиях; для их создания через растворы пропускали аргон в течение 20 мин. Буферные растворы (цитратный, ацетатный, фосфатный, карбонатный и тетраборатный) или гидроксид натрия были использованы для поддержания постоянного значения рН в ходе выполнения экспериментов.

Спектрофотометрические исследования выполнялись при постоянной температуре на спектрофотометре Cary 50 в герметичных кварцевых кюветках. Кинетика реакции аква (гидроксо)кобаламина с гидрохиноном, резорцином и пирокатехином контролировалась по изменению оптической плотности при длине волны 535 нм (рН 8,5 - 13), соответствующей максимуму поглощения H_2OCbl , и при 525 нм (рН 7,0 - 7,9), соответствующей максимуму поглощения H_2OCbl [14]. При обработке экспериментальных данных использовалась программа Origin 8.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что реакция гидрохинона с Cbl(III) при рН 9,2 в анаэробных условиях при избытке гидрохинона сопровождается уменьшением максимума поглощения при 529 нм, соответствующего H_2OCbl (это уменьшение описывается уравнением экспоненты, что свидетельствует о первом порядке по аквакобаламину), и увеличением максимума поглощения при 475 нм, характерного для спектра восстановленной формы витамина B_{12} - Cbl(II) (рис. 1). Наличие изобестических точек в спектрах поглощения указывает на отсутствие среди продуктов реакции модифицированных кобаламинов, имеющих другой по структуре лиганд.

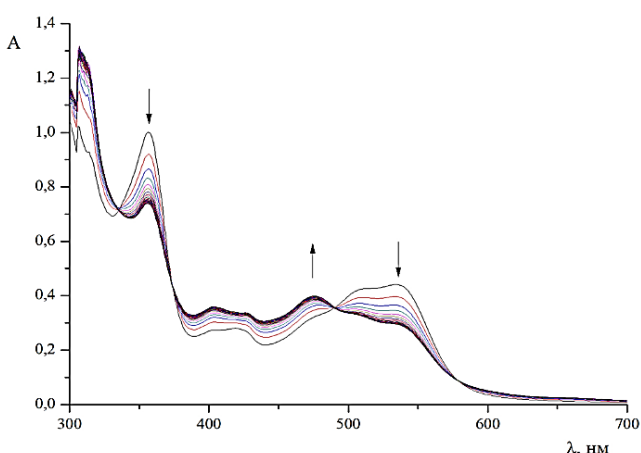


Рис. 1. Изменение электронных спектров во времени (время опыта 5 мин) при взаимодействии H_2OCbl ($5 \cdot 10^{-5}$ моль/л) с гидрохиноном ($4 \cdot 10^{-4}$ моль/л), рН 9,2, 25 °С

Fig.1. Changes in UV-visible spectra in the course of reaction between H_2OCbl ($5 \cdot 10^{-5}$ M) and hydroquinone ($4 \cdot 10^{-4}$ M), рН 9.2, 25 °С; time of experiment – 5 min

На основании данных о начальных скоростях реакции при разных начальных концентрациях гидрохинона ($[\text{гидрохинон}]_0 \gg [\text{Cbl(III)}]_0$) получена зависимость наблюдаемой константы скорости реакции ($k_{\text{набл}}$) от концентрации гидрохинона при рН 9,2 (рис. 2). Зависимость является линейной, что указывает на первый порядок по гидрохинону. Наличие отрезка, отсекаемого на оси ординат, свидетельствует об обратимости реакции, т.е. протекании реакции Cbl(II) и вероятного продукта окисления гидрохинона – *n*-бензохинона. В связи с этим определение кинетических параметров реакции Cbl(III) и гидрохинона проводилось по данным о начальных скоростях реакции, т.е. для условий, когда влиянием обратной реакции можно пренебречь.

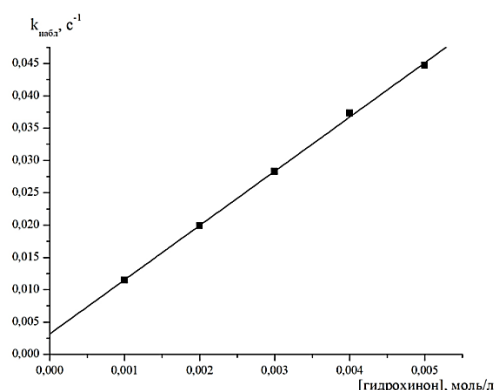


Рис. 2. Зависимость наблюдаемой константы скорости ($k_{\text{набл}}$) реакции аквакобаламина и гидрохинона от его начальной концентрации, рН 9,2, 25 °С

Fig. 2. Dependence of the observed rate constant (k_{obs}) of the reaction of aquacobalamin and hydroquinone on its initial concentration, рН 9.2, 25 °С

По величинам тангенсов угла наклона зависимости $k_{\text{набл}}$ от начальной концентрации гидрохинона при различных рН рассчитана константа скорости реакции второго порядка (k_1) (рис. 3).

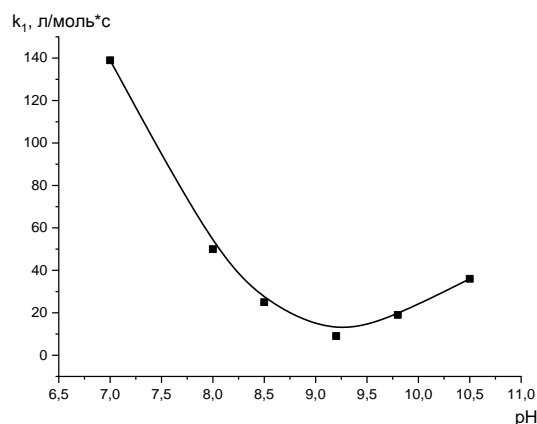
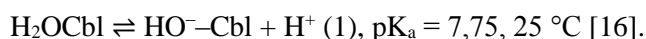


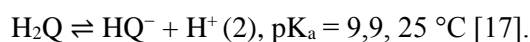
Рис. 3. Зависимость константы скорости второго порядка реакции Cbl(III) и H_2Q , 25 °С

Fig. 3. Dependence of the second-order rate constant of the reaction of Cbl(III) and H_2Q , 25 °С

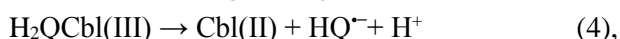
Данные, приведенные на рис. 3, свидетельствуют о том, что увеличение pH от 7 до 9 приводит к значительному уменьшению константы скорости k_1 , подобная зависимость характерна для многих реакций с участием кобаламинов, см., например, [15]). Уменьшение константы скорости с ростом pH связано с возрастанием концентрации менее реакционноспособного, чем аквакобаламин, гидроксокобаламина [16]:



Наличие минимума на зависимости k_1 от pH объясняется влиянием противоположно действующих факторов – образованием инертного гидроксокобаламина и более реакционноспособного, чем H_2Q , депротонированного гидрохинона HQ^- [17]



Принимая во внимание приведенные выше значения pK_a , можно сделать вывод, что в средах, близких к физиологическим (pH 7,4), основной вклад в реакцию Cbl(III) и гидрохинона вносит маршрут с участием H_2OCbl и H_2Q , т.к. в таких средах гидрохинон практически полностью находится в протонированной форме. Сначала происходит замещение молекулы воды в аквакобаламине молекулой гидрохинона (реакция 3), затем происходит восстановление Cbl(III) до Cbl(II) (реакция 4). Образующийся при окислении гидрохинона феноксильный радикал HQ^\bullet диспропорционирует с образованием гидрохинона и п-бензохинона (Q) (реакция 5):



Установлено, что в случае реакции аквакобаламина с пирокатехином порядки как по окислителю, так и по восстановителю (см. рис. 4) равны единице. Однако взаимодействие аквакобаламина с пирокатехином протекает значительно медленнее, чем реакция H_2OCbl с гидрохиноном во всем исследованном диапазоне pH: константы скорости реакции с участием пирокатехина в 1000-2000 раз меньше, чем константы скорости реакции аквакобаламина и гидрохинона при одинаковом значении pH раствора.

Еще менее реакционноспособен мета-дигидроксибензол – резорцин. Спектрофотометрические исследования показали, что резорцин не взаимодействует с аквакобаламином в водных растворах (pH 5 - 10) при 25 °C, так как смешение раство-

ров реагентов не приводит к каким-либо спектральным изменениям.

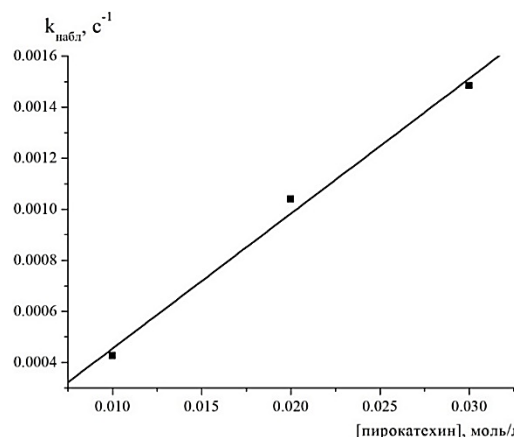


Рис. 4. Зависимость наблюдаемой константы скорости ($k_{\text{набл}}$) реакции аквакобаламина и пирокатехина от его начальной концентрации, pH 7,0, 25 °C

Fig. 4. Dependence of the observed rate constant (k_{obs}) of the reaction of aquacobalamin and catechol on its initial concentration, pH 7.0, 25 °C

ВЫВОДЫ

Результаты работы свидетельствуют о значительном влиянии относительного расположения гидроксильных групп в дигидроксибензолах на кинетику их взаимодействия с аквакобаламином. В зависимости от реакционной способности по отношению к аквакобаламину исследуемые дигидроксибензолы можно разместить в следующий ряд: гидрохинон \gg пирокатехин $>$ резорцин. Результаты настоящего исследования реакционной способности дигидроксибензолов по отношению к аквакобаламину согласуются с результатами ранее выполненных работ. Так, в работах [18, 19] показано, что гидрохинон значительно менее устойчив в водных растворах, чем другие дигидроксибензолы. Причиной этого по мнению авторов [18] является низкий дипольный момент молекулы гидрохинона, ослабляющий прочность связей в молекуле, что повышает реакционную способность этого соединения. Данные настоящей работы дают основания полагать, что совместное присутствие в растворах аквакобаламина и важнейших биологически активных производных пирокатехина – дофамина и других катехоламинов не окажет существенного влияния на стабильность витамина B_{12} и указанных дигидроксибензолов (ранее показано [20]), что окислительная модификация кобаламинов протекает только в системах, содержащих и Cbl(II) , и окислитель – восстановление же Cbl(III) до Cbl(II) пирокатехином протекает очень медленно).

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The study was carried out using the resources of the Center for Shared Use of Scientific Equipment of the ISUCT.

The authors declare the absence of a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Marques H.M.** Corrins and porphyrins: two of nature's pigments of life. *J. Coord. Chem.* 2024. V. 77. N 11. P. 1161-1210. DOI: 10.1080/00958972.2024.2343109.
2. **Ерина А.А., Бородулин В.Б., Деревеньков И.А., Макаров С.В., Ищенко А.А.** Деструкция витамина В₁₂ при взаимодействии с активными формами кислорода. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2024. Т. 67. Вып. 7. С. 6-18. DOI: 10.6060/ivkkt.20246707.7043.
3. **Nazhat N.B., Golding B.T., Alastair Johnson G.R., Jones P.** Destruction of vitamin B₁₂ by reaction with ascorbate: The role of hydrogen peroxide and the oxidation state of cobalt. *J. Inorg. Biochem.* 1989. V. 36. N 2. P. 75–81. DOI: 10.1016/0162-0134(89)80014-5.
4. **Сальников Д.С., Деревеньков И.А., Макаров С.В., Артюшина Е.Н.** Взаимодействие гидроксокобаламина с глюкозой. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2011. Т. 54. Вып. 12. С. 47-50.
5. **Сальников Д.С., Деревеньков И.А., Артюшина Е.Н., Макаров С.В.** Взаимодействие цианокобаламина с серо-содержащими восстановителями в водных растворах. *Журн. физ. химии.* 2013. Т. 87. № 1. С. 52-56.
6. **Dereven'kov I.A., Salnikov D.S., Makarov S.V., Boss G.R., Koifman O.I.** Kinetics and mechanism of oxidation of super-reduced cobalamin and cobinamide species by thiosulfate, sulfite and dithionite. *Dalton Trans.* 2013. P. 15307 - 15316. DOI: 10.1039/C3DT51714D.
7. **Salnikov D.S., Dereven'kov I.A., Makarov S.V., Lupan A., Surducun M., Silaghi-Dumitrescu R.** Kinetics of reduction of cobalamin by sulfoxylate in aqueous solutions. *Rev. Roum. Chim.* 2012. V. 57. N 4-5. P. 353-359.
8. **Makarov S.V., Horváth A.K., Makarova A.S.** Reactivity of Small Oxoacids of Sulfur. *Molecules.* 2019. V. 24. N 15. 2768. DOI: 10.3390/molecules24152768.
9. **Salnikov D.S., Kucherenko P.N., Dereven'kov I.A., Makarov S.V., van Eldik R.** Kinetics and mechanism of the reaction of hydrogen sulfide with cobalamin in aqueous solution. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014. V. 2014. N 5. P. 852-862. DOI: 10.1002/ejic.201301340.
10. **Wingert V., Mukherjee S., Esser A.J., Behringer S., Tanimowo S., Klenzendorf M., Derevenkov I.A., Makarov S.V., Jacobsen D.W., Spiekerkoetter U., Hannibal L.** Thiolo-cobalamins repair the activity of pathogenic variants of the human cobalamin processing enzyme CblC. *Biochimie.* 2021. V. 183. P. 108-125. DOI: 10.1016/j.biochi.2020.10.006.
11. **Базарнова Ю.Г.** Биологически активные вещества дикорастущих растений и их применение в пищевых технологиях. СПб.: ИД "Профессия". 2016. 240 с.
12. **Clarke C.J., Gibbard J.A., Brittain W.D.G., Verlet J.R.R.** Prediction the increase in electron affinity of phenoxy upon fluorination. *J. Fluorine Chem.* 2024. V. 277. P. 1100306. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2024.110306.
13. **Кольман Я., Рем К.-Г.** Наглядная биохимия. М.: Лаборатория знаний. 2021. 509 с.

REFERENCES

1. **Marques H.M.** Corrins and porphyrins: two of nature's pigments of life. *J. Coord. Chem.* 2024. V. 77. N 11. P. 1161-1210. DOI: 10.1080/00958972.2024.2343109.
2. **Erina A.A., Borodulin V.B., Dereven'kov I.A., Makarov S.V., Ischenko A.A.** Destruction of vitamin B₁₂ during interaction with active oxygen species. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 7. P. 6-18 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20246707.7043.
3. **Nazhat N.B., Golding B.T., Alastair Johnson G.R., Jones P.** Destruction of vitamin B₁₂ by reaction with ascorbate: The role of hydrogen peroxide and the oxidation state of cobalt. *J. Inorg. Biochem.* 1989. V. 36. N 2. P. 75–81. DOI: 10.1016/0162-0134(89)80014-5.
4. **Salnikov D.S., Dereven'kov I.A., Makarov S.V., Artyushina E.N.** Interaction of cyanocobalamin with glucose. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2011. V. 54. N 12. P. 47-50 (in Russian).
5. **Salnikov D.S., Dereven'kov I.A., Artyushina E.N., Makarov S.V.** Interaction of cyanocobalamin with sulfur-containing reducing agents in aqueous solutions. *Russ. J. Phys. Chem.* 2013. V. 87. N 1. P. 44–48. DOI: 10.1134/S0036024413010226.
6. **Dereven'kov I.A., Salnikov D.S., Makarov S.V., Boss G.R., Koifman O.I.** Kinetics and mechanism of oxidation of super-reduced cobalamin and cobinamide species by thiosulfate, sulfite and dithionite. *Dalton Trans.* 2013. P. 15307 - 15316. DOI: 10.1039/C3DT51714D.
7. **Salnikov D.S., Dereven'kov I.A., Makarov S.V., Lupan A., Surducun M., Silaghi-Dumitrescu R.** Kinetics of reduction of cobalamin by sulfoxylate in aqueous solutions. *Rev. Roum. Chim.* 2012. V. 57. N 4-5. P. 353-359.
8. **Makarov S.V., Horváth A.K., Makarova A.S.** Reactivity of Small Oxoacids of Sulfur. *Molecules.* 2019. V. 24. N 15. 2768. DOI: 10.3390/molecules24152768.
9. **Salnikov D.S., Kucherenko P.N., Dereven'kov I.A., Makarov S.V., van Eldik R.** Kinetics and mechanism of the reaction of hydrogen sulfide with cobalamin in aqueous solution. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014. V. 2014. N 5. P. 852-862. DOI: 10.1002/ejic.201301340.
10. **Wingert V., Mukherjee S., Esser A.J., Behringer S., Tanimowo S., Klenzendorf M., Derevenkov I.A., Makarov S.V., Jacobsen D.W., Spiekerkoetter U., Hannibal L.** Thiolo-cobalamins repair the activity of pathogenic variants of the human cobalamin processing enzyme CblC. *Biochimie.* 2021. V. 183. P. 108-125. DOI: 10.1016/j.biochi.2020.10.006.
11. **Bazarnova Yu.G.** Biologically active compounds of wild plants and its application in food technologies. SPb.: "Professiya". 2016. 240 p. (in Russian).
12. **Clarke C.J., Gibbard J.A., Brittain W.D.G., Verlet J.R.R.** Prediction the increase in electron affinity of phenoxy upon fluorination. *J. Fluorine Chem.* 2024. V. 277. P. 1100306. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2024.110306.
13. **Koolman J., Roehm K-R.** Visual biochemistry. M.: Laboratoriya znanii. 2021. 509 p. (in Russian).

14. **Dereven'kov I.A., Shpagilev N.I., Valkai L, Salnikov D.S., Horváth A.K., Makarov S.V.** Reactions of aquacobalamin and cob(II)alamin with chlorite and chlorine dioxide. *J. Biol. Inorg. Chem.* 2017. V. 22. P. 453-459. DOI: 10.1007/s00775-016-1417-0.
15. **Xia L., Cregan A.G., Berben L.A., Brasch N.E.** Studies of the Formation of Glutathionylcobalamin: Any Free Intracellular Aquacobalamin Is Likely to Be Rapidly and Irreversibly Converted to Glutathionylcobalamin. *Inorg. Chem.* 2004. V. 43. N 21. P. 6848-6857. DOI: 10.1021/ic040022c.
16. **Dereven'kov I.A., Salnikov D.S., Silaghi-Dumitrescu R., Makarov S.V., Koifman O.I.** Redox chemistry of cobalamin and its derivatives. *Coord. Chem. Rev.* 2016. V. 309. P. 68-83. DOI: 10.1016/j.ccr.2015.11.001.
17. **Fónagy O., Szabo-Bárdos E., Horváth O.** 1,4-Benzoquinone and 1,4-hydroquinone based determination of electron and superoxide radical formed in heterogeneous photocatalytic systems. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2021. V. 407. P. 113057. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2020.113057.
18. **Yap K.-L., Ho L.-N., Ong S.-A., Guo K., Liew Y.-M., Thor S.-H., Tan S.-M., Teoh T.-P.** Comparative study of dihydroxybenzene isomers degradation and bioelectricity generation using CuO as cathodic catalyst in double chambered microbial fuel cell. *J. Water Process Eng.* 2022. V. 49. P. 103114. DOI: 10.1016/j.jwpe.2022.103114.
19. **Elboughdiri N., Mahjouli A., Shawabbeh A., Khasawneh N.E., Jamoussi B.** Optimization of Hydroquinone, Resorcinol and Catechol Using Response Surface Methodology. *Adv. Chem. Eng. Sci.* 2015. V. 5. P. 111-120. DOI: 10.4236/aces.2015.52012.
20. **Johns P.W., Das A., Kuil E.M., Jacobs W.A., Schimp K.J., Schmitz D.J.** Cocoa polyphenols accelerate vitamin B₁₂ degradation in heated chocolate milk. *Int. J. Food Technol.* 2015. V. 56. P. 421-430. DOI: 10.1111/ijfs.12632.
14. **Dereven'kov I.A., Shpagilev N.I., Valkai L, Salnikov D.S., Horváth A.K., Makarov S.V.** Reactions of aquacobalamin and cob(II)alamin with chlorite and chlorine dioxide. *J. Biol. Inorg. Chem.* 2017. V. 22. P. 453-459. DOI: 10.1007/s00775-016-1417-0.
15. **Xia L., Cregan A.G., Berben L.A., Brasch N.E.** Studies of the Formation of Glutathionylcobalamin: Any Free Intracellular Aquacobalamin Is Likely to Be Rapidly and Irreversibly Converted to Glutathionylcobalamin. *Inorg. Chem.* 2004. V. 43. N 21. P. 6848-6857. DOI: 10.1021/ic040022c.
16. **Dereven'kov I.A., Salnikov D.S., Silaghi-Dumitrescu R., Makarov S.V., Koifman O.I.** Redox chemistry of cobalamin and its derivatives. *Coord. Chem. Rev.* 2016. V. 309. P. 68-83. DOI: 10.1016/j.ccr.2015.11.001.
17. **Fónagy O., Szabo-Bárdos E., Horváth O.** 1,4-Benzoquinone and 1,4-hydroquinone based determination of electron and superoxide radical formed in heterogeneous photocatalytic systems. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2021. V. 407. P. 113057. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2020.113057.
18. **Yap K.-L., Ho L.-N., Ong S.-A., Guo K., Liew Y.-M., Thor S.-H., Tan S.-M., Teoh T.-P.** Comparative study of dihydroxybenzene isomers degradation and bioelectricity generation using CuO as cathodic catalyst in double chambered microbial fuel cell. *J. Water Process Eng.* 2022. V. 49. P. 103114. DOI: 10.1016/j.jwpe.2022.103114.
19. **Elboughdiri N., Mahjouli A., Shawabbeh A., Khasawneh N.E., Jamoussi B.** Optimization of Hydroquinone, Resorcinol and Catechol Using Response Surface Methodology. *Adv. Chem. Eng. Sci.* 2015. V. 5. P. 111-120. DOI: 10.4236/aces.2015.52012.
20. **Johns P.W., Das A., Kuil E.M., Jacobs W.A., Schimp K.J., Schmitz D.J.** Cocoa polyphenols accelerate vitamin B₁₂ degradation in heated chocolate milk. *Int. J. Food Technol.* 2015. V. 56. P. 421-430. DOI: 10.1111/ijfs.12632.

Поступила в редакцию 07.11.2024

Принята к опубликованию 21.11.2024

Received 07.11.2024

Accepted 21.11.2024