

ЭФФЕКТЫ СВЕРХАДДИТИВНОСТИ В СОВМЕСТНОМ ДЕЙСТВИИ ПЕНТАДИГАЛЛОИЛГЛЮКОЗЫ С ФЕНОЛКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

А.В. Белый, Н.В. Михайлова, Н.И. Белая, Е.В. Кулик, В.А. Конайленко

Александр Владимирович Белый (ORCID 0000-0001-6837-9211), Наталья Вадимовна Михайлова (ORCID 0009-0002-9793-6341), Наталья Ивановна Белая (ORCID 0000-0003-3359-3239)*, Евгений Викторович Кулик (ORCID 0009-0000-1570-4041), Владислав Артемович Конайленко (ORCID 0009-0007-2444-7877)

Кафедра физической химии, Донецкий государственный университет, ул. Университетская, 24, Донецк, Донецкая Народная Республика, Российская Федерация, 283001

E-mail: belyj@donnu.ru, natasha.mikhaylova.2001@mail.ru, nbelaya@donnu.ru*, kulik18150@gmail.com, vlad.konaylenko@gmail.com

Методом фотоколориметрии установлено, что в бензоле при температуре 298 ± 2 К скорость реакции радикала 2,2'-дифенил-1-пикрилгидразила с полимерным фенолом – пентадигаллоилглюкозой значительно возрастает в присутствии мономерных фенолов, относящихся к группе растительных фенолкарбоновых кислот, по сравнению с их аддитивным действием. Синергические композиции с высокой антирадикальной активностью выбирали путем изменения соотношения компонентов при постоянной суммарной концентрации смеси. Величину синергического эффекта выражали двумя параметрами, рассчитанными по начальной скорости исследуемой реакции. Первый параметр характеризует усиление антирадикального действия полифенол-фенольной композиции по сравнению с аддитивным действием обоих компонентов. По зависимости данного параметра от состава композиции установлено, что наиболее выражен эффект сверхаддитивности при соотношении пентадигаллоилглюкоза–фенолокислота в растворе как 9:1 с суммарной концентрацией компонентов, равной $8,2 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹. Максимальные синергические эффекты характерны для смесей пентадигаллоилглюкозы с 3,4-дигидроксibenзойной и 3,5-диметокси-4-гидроксibenзойной кислотами (более 80%), а также со всеми метоксилированными кислотами. Величина второго параметра синергического эффекта, характеризующего усиление антирадикального действия смеси по сравнению с наиболее эффективным антиоксидантом, превышает единицу, что свидетельствует об образовании в системе соединения с антирадикальной активностью большей, чем у пентадигаллоилглюкозы. Методом разностной УФ-спектроскопии доказано, что механизм синергического действия заключается в образовании межмолекулярного водородносвязанного комплекса пентадигаллоилглюкозы с фенолокислотой, реагирующего с 2,2'-дифенил-1-пикрилгидразилом быстрее, чем наиболее активный фенол смеси. Максимальные эффекты синергизма композиций, определенные в реакции с модельным радикалом, были проверены в реакции с природными пероксильными радикалами, генерированными в процессе автоокисления подсолнечного масла в тонком слое при свободном доступе кислорода воздуха и температуре 323 К. Методами йодометрии и УФ-спектроскопии показано, что эффект сверхаддитивности композиций, рассчитанный по периоду индукции масла, становится более выраженным по сравнению с гидразильным радикалом, достигая в отдельных случаях 175%. Установленные закономерности дают основание рекомендовать группу метоксилированных фенолокислот в качестве эффективных синергистов, не обладающих антирадикальной активностью, но способных усиливать ее у пентадигаллоилглюкозы.

Ключевые слова: синергический эффект, антирадикальная активность, пентадигаллоилглюкоза

Для цитирования:

Белый А.В., Михайлова Н.В., Белая Н.И., Кулик Е.В., Конайленко В.А. Эффекты сверхаддитивности в совместном действии пентадигаллоилглюкозы с фенолкарбоновыми кислотами. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2026. Т. 69. Вып. 2. С. 32–40. DOI: 10.6060/ivkkt.20266902.7258.

For citation:

Belyi A.V., Mikhaylova N.V., Belaya N.I., Kulik E.V., Konailenko V.A. Superadditive effects in the combined action of pentadigalloyl glucose with phenolcarboxylic acids. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2026. V. 69. N 2. P. 32–40. DOI: 10.6060/ivkkt.20266902.7258.

**SUPERADDITIVE EFFECTS IN THE COMBINED ACTION
OF PENTADIGALLOYL GLUCOSE WITH PHENOLCARBOXYLIC ACIDS**

A.V. Belyi, N.V. Mikhaylova, N.I. Belaya, E.V. Kulik, V.A. Konailenko

Aleksandr V. Belyi (ORCID 0000-0001-6837-9211), Nataliya V. Mikhaylova (ORCID 0009-0002-9793-6341), Natalia I. Belaya (ORCID 0000-0003-3359-3239)*, Evgeny V. Kulik (ORCID 0009-0000-1570-4041), Vladislav A. Konailenko (ORCID 0009-0007-2444-7877)

Department of Physical Chemistry, Donetsk State University, Universitetskaya st., 24, Donetsk, Donetsk People's Republic, 283001, Russia

E-mail: belyj@donnu.ru, natasha.mikhaylova.2001@mail.ru, nbelaya@donnu.ru*, kulik18150@gmail.com, vlad.konaylenko@gmail.com

Using the photocolometry method it was established that in benzene at a temperature of 293 ± 2 K the reaction rate of the 2,2'-diphenyl-1-picrylhydrazyl radical with the polymeric phenol – pentadigalloylglucose increases significantly in the presence of monomeric phenols belonging to the group of plant phenolcarboxylic acids, compared to their additive action. Synergistic compositions with high antiradical activity were selected by changing the ratio of components at a constant total concentration of the mixture. The magnitude of the synergistic effect was expressed by two parameters calculated from the initial rate of the reaction under study. The first parameter characterizes the enhancement of the antiradical action of the polyphenol-phenol composition compared to the additive action of both components. Based on the dependence of this parameter on the composition of the composition, it was found that the superadditivity effect is most pronounced at a pentadigalloylglucose-phenolic acid ratio in a solution of 9:1 with a total concentration of the components equal to $8.2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. The maximum synergistic effects are characteristic of mixtures of pentadigalloylglucose with 3,4-dihydroxybenzoic and 3,5-dimethoxy-4-hydroxybenzoic acids (more than 80%), as well as with all methoxylated acids. The value of the second parameter of the synergistic effect, characterizing the enhancement of the antiradical action of the mixture compared to the most effective antioxidant, exceeds one, which indicates the formation in the system of a compound with an antiradical activity greater than that of pentadigalloylglucose. The method of difference UV spectroscopy has been used to prove that the mechanism of synergistic action consists in the formation of an intermolecular hydrogen-bonded complex of pentadigalloylglucose with phenolic acid, which reacts with 2,2'-diphenyl-1-picrylhydrazyl faster than the most active phenol of the mixture. The maximum effects of synergism of the compositions, determined in the reaction with a model radical, were tested in the reaction with natural peroxy radicals generated in the process of autoxidation of sunflower oil in a thin layer with free access of atmospheric oxygen and a temperature of 323 K. The methods of iodometry and UV spectroscopy have shown that the effect of superadditivity of the compositions, calculated by the induction period of the oil, becomes more pronounced compared to the hydrazyl radical, reaching 175% in some cases. The established patterns provide grounds for recommending a group of methoxylated phenolic acids as effective synergists that do not possess antiradical activity but can enhance it in pentadigalloylglucose.

Keywords: synergistic effect, antiradical activity, pentadigalloyl glucose

ВВЕДЕНИЕ

Растительное сырье является главным источником таннинов – высокомолекулярных веществ, построенных из олигомерных цепей, содержащих полифенольные соединения [1, 2]. Таннины

считаются вторичными метаболитами растений, обладают определенным спектром биологических свойств и широко распространены в природе [3, 4]. Данные соединения являются антинутриентами и экспериментально доказано, что чем выше их молекулярная масса, тем сильнее данные вещества

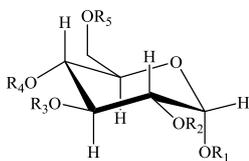
препятствуют нормальному пищеварению [5]. Однако, употребление небольшого количества таннинов в составе фруктов и овощей является полезным для здоровья человека вследствие их воздействия на метаболические ферменты, наличия противоопухолевых эффектов, способности понижать артериальное давление и модулировать различные виды иммунного ответа [3]. Исследования показали, что данные эффекты связаны как с антиоксидантными свойствами таннинов [4, 6], так и с их способностью образовывать водородносвязанные комплексы в смеси с белками, углеводами, липидами [7, 8].

Актуально применение таннинов не только в индивидуальном виде, а и в комбинации с мономерными формами растительных фенолов в качестве композиций пищевого, медицинского и агрохимического назначения, а также для улучшения пищевой ценности и антиоксидантной активности некоторых продуктов питания [9-11]. Однако механизм действия таких смесей изучен крайне слабо, поскольку таннины, как правило, представляют собой сложную по составу смесь, экстрагированную из растительного сырья.

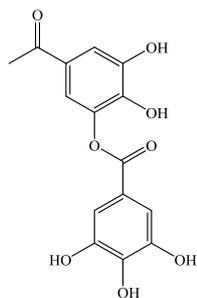
Целью данной работы является исследование эффектов и механизма сверхаддитивности в совместном антирадикальном действии пентадигаллоилглюкозы (танниновой кислоты) с группой растительных фенолкарбоновых кислот в реакции с модельным гидразильным и природными пероксильными радикалами в органических средах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

1,2,3,4,6-Пента-О-дигаллоил-β-D-глюкозу (PanReac) (полимерный фенол Ag_nOH) применяли в работе без предварительной очистки:



где $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_5 =$



В качестве мономерных фенолов (Ag_1OH) использовали растительные фенолкарбоновые кислоты и их метоксилированные производные (Fluka, Merck, PanReac, Acros Organics). Диметилсульфоксид (ДМСО) (Acros Organics) применяли при необходимости для повышения растворимости фенолов в смеси с бензолом (Supelco).

Тестирование антирадикальной активности (АРА) исследуемых веществ и их композиций (Ag_nOH-Ag_1OH) в разных соотношениях проводили в реакции с модельным радикалом 2,2'-дифенил-1-пикрилгидразилом (DPPH^{*}) (Merck) [12-14] в бензоле как растворителе, имитирующем жироподобные среды. Раствор DPPH^{*} в бензоле имеет интенсивный фиолетовый цвет с максимумом поглощения при длине волны 520 нм. Кинетику реакций исследовали на спектрофлуориметре CM 2203 (Solar, Беларусь) в термостатируемой ячейке с магнитной мешалкой при $T = 298 \pm 2$ К. Композиции Ag_nOH-Ag_1OH растворяли в бензоле, выдерживали в течение 30 мин, а затем аликвоту данного раствора вводили в бензольный раствор DPPH^{*}. Суммарная концентрация полифенол-фенольной композиции в растворе составляла $8,2 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹. Радикал DPPH^{*} и смесь Ag_nOH-Ag_1OH смешивали в соотношении 1:1, затем измеряли оптическую плотность раствора смеси (с интервалом 1-2 с) и с использованием значения молярного коэффициента поглощения ($\epsilon_{\text{бензол}} = 1,1 \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·мм⁻¹) по закону Бугера–Ламберта–Бера рассчитывали концентрацию радикала [14, 15]. Кинетический эксперимент повторялся не менее 3 раз. Для обработки полученных данных использовали специализированное программное обеспечение по управлению спектрофлуориметром CM 2203.

Регрессионный анализ кинетических кривых расщепления DPPH^{*} (с глубиной превращения радикала не менее 60%) в реакции с композициями Ag_nOH-Ag_1OH проводили в Microsoft Excel как показано в работе [15]. Начальную скорость реакции v_0 определяли дифференцированием аналитического выражения функциональной связи концентрация – время

$$[DPPH^*] = [DPPH^*]_0 - b_1 t + b_2 t^2,$$

тогда скорость реакции v равна

$$v = d[DPPH^*]/dt = -b_1 + 2b_2 t. \quad (1)$$

Величину v_0 вычисляли при подстановке значения $t = 0$ в уравнение скорости (1).

Природные пероксильные радикалы генерировали в процессе автоокисления органического субстрата – масла подсолнечного, рафинирован-

ного, дезодорированного высшего сорта, вымороженного (ГОСТ 1129-2013) (торговая марка «Слобода», АО «ЭФКО», Россия). Автоокисление проводили при температуре 328 ± 2 К, свободном доступе кислорода воздуха, в тонком слое масла, толщина которого оставалась постоянной и не превышала 0,5 см [16]. Степень окисленности масла характеризовали перекисным числом (ПЧ), концентрацию пероксидов определяли по методике [17] с использованием линейной регрессионной зависимости между ПЧ и индексом окисленности масла (ИО), который соответствует данному ПЧ. Величина ИО характеризует качество липидного состава масла и отражает накопление суммы продуктов перекисного окисления жирнокислотных остатков липидов.

$$\text{ПЧ} = b_0 + (24,0 \pm 0,9) \cdot \text{ИО}, \quad (2)$$

где 24,0 – угловой параметр регрессии, который представляет собой коэффициент пропорциональности между ПЧ и ИО; b_0 – свободный параметр регрессии (переменная величина) зависит от химического состава анализируемой пробы масла, его значение рассчитывали из уравнения (2) путем экспериментального определения ИО и ПЧ пробы в начальный момент времени.

По полученной калибровочной прямой (2) вычисляли ПЧ по экспериментально определенному значению ИО. Для построения калибровочной прямой определяли ПЧ йодометрическим методом [18] и индекс окисленности методом УФ-спектрофотометрии по фармакопейной методике [19].

Процесс комплексообразования пентадигаллоилглюкозы с фенолкарбоновыми кислотами исследовали методом разностной УФ-спектроскопии [8] при постоянной концентрации Ar_nOH ($C = 5 \cdot 10^{-6}$ моль·л⁻¹) и переменной концентрации Ar_1OH ($C = 9,4 \cdot 10^{-5} - 3,6 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹) в смеси. Эксперимент проводили при температуре 293 ± 2 К в среде бензол–ДМСО (90:10 об.%).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ величин начальных скоростей реакции v_0 , полученных из кинетических кривых расходования DPPH• (рис. 1), показал, что в бензоле все изученные группы фенолов (ArOH) реагируют с DPPH•, превращая его в неактивное молекулярное соединение – 2,2'-дифенил-1-пикрилгидразин (DPPH–H):

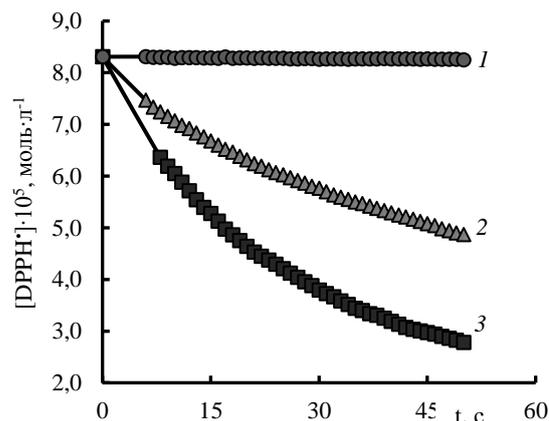
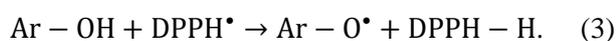


Рис. 1. Кинетические кривые расходования DPPH• в присутствии: 1 – 3-метоксибензойной кислоты ($C = 8,2 \cdot 10^{-6}$ моль·л⁻¹); 2 – пентадигаллоилглюкозы ($C = 7,4 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹); 3 – смеси пентади-галлоилглюкозы с 3-метоксибензойной кислотой (9:1) с суммарной концентрацией $8,2 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹. Растворитель – бензол, $T = 298 \pm 2$ К

Fig. 1. Kinetic curves of DPPH• consumption in the presence of: 1 – 3-methoxybenzoic acid ($C = 8.2 \cdot 10^{-6}$ mol·l⁻¹); 2 – pentadigalloyl glucose ($C = 7.4 \cdot 10^{-5}$ mol·l⁻¹); 3 – a mixture of pentadigalloylglucose and 3-methoxybenzoic acid (9:1) with total concentration $8.2 \cdot 10^{-5}$ mol·l⁻¹. Solvent – benzene, $T = 298 \pm 2$ K

При этом пентадигаллоилглюкоза является более эффективным антиоксидантом (АО) и дезактивирует радикал с большей скоростью, чем изученные мономерные фенолкарбоновые кислоты, что подтверждается и полученными ранее результатами [8]. При совместном действии исследованных веществ антирадикальная активность Ar_nOH возрастает еще больше по сравнению с действием в индивидуальном виде (табл. 1). Таким образом, бинарные композиции пентадигаллоилглюкозы в определенной концентрации с растительными моно-, ди- и тригидроксибензойными кислотами и их метоксилированными производными способны проявлять синергический эффект, когда скорость расходования радикала в присутствии композиции больше, чем сумма скоростей в присутствии каждого из компонентов в отдельности.

Композиции с высокой АРА выбирали путем изменения соотношения Ar_1OH и Ar_nOH при постоянной суммарной концентрации смеси. Синергический эффект количественно характеризовали следующими параметрами:

1) по усилению антирадикального действия смеси по сравнению с аддитивным действием фенолов:

$$\frac{\Delta v}{v_{\text{адд.}}} = \frac{v_{0(\text{см.})} - v_{\text{адд.}}}{v_{\text{адд.}}} \cdot 100\%, \quad (4)$$

где $v_{0(см.)}$ – начальная скорость реакции $DPPH^{\bullet}$ со смесью фенолов, $моль \cdot л^{-1} \cdot с^{-1}$; $v_{адд.} = v_{0(Ar_nOH)} + v_{0(Ar_1OH)}$ – величина начальной скорости в предположении, что действие смеси аддитивно, $моль \cdot л^{-1} \cdot с^{-1}$; $v_{0(Ar_nOH)}$ – начальная скорость реакции $DPPH^{\bullet}$ с пентадигаллоилглюкозой при ее молярной концентрации, взятой в смеси, $моль \cdot л^{-1} \cdot с^{-1}$; $v_{0(Ar_1OH)}$ – начальная скорость реакции $DPPH^{\bullet}$ с фенолоксиклотой при ее молярной концентрации, взятой в смеси, $моль \cdot л^{-1} \cdot с^{-1}$. Эффект считали зафиксированным, если $\frac{\Delta v}{v_{адд.}} > 0$ (табл. 1);

2) по усилению антирадикального действия смеси по сравнению с действием наиболее активного антиоксиданта – пентадигаллоилглюкозы, взятой в концентрации, равной сумме концентраций Ar_1OH и Ar_nOH в смеси:

$$\frac{v_{0(см.)}}{v_{0(Ar_nOH(100))}}, \quad (5)$$

где $v_{0(Ar_nOH(100))}$ – начальная скорость реакции $DPPH^{\bullet}$ с пентадигаллоилглюкозой при ее концентрации, равной суммарной молярной концентрации смеси, $моль \cdot л^{-1} \cdot с^{-1}$. Эффект считали зафиксированным, если $\frac{v_{0(см.)}}{v_{0(Ar_nOH(100))}} > 1$ (табл. 1).

Таблица 1

Величины начальной скорости и максимального синергического эффекта композиций Ar_nOH-Ar_1OH (9:1) (суммарная концентрация $8,2 \cdot 10^{-5}$ $моль \cdot л^{-1}$) в реакции с $DPPH^{\bullet}$ в бензоле при $T = 298 \pm 2$ К

Table 1. Values of the initial rate and maximum synergistic effect of Ar_nOH-Ar_1OH compositions (9:1) (total concentration is $8.2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) in the reaction with $DPPH^{\bullet}$ in benzene at $T = 298 \pm 2$ K

Фенолкарбоновая кислота	$v_{0(см.)}$, $моль \cdot л^{-1} \cdot с^{-1}$	$\frac{\Delta v}{v_{адд.}}$, %	$\frac{v_{0(см.)}}{v_{0(Ar_nOH(100))}}$ ^a
2-гидроксibenзойная	$2,35 \cdot 10^{-6}$	$49 \pm 2,0$	1,31
3-гидроксibenзойная	$2,06 \cdot 10^{-6}$	$40 \pm 1,6$	1,24
4-гидроксibenзойная	$2,25 \cdot 10^{-6}$	$48,3 \pm 1,9$	1,3
2-метоксибензойная	$3,55 \cdot 10^{-6}$	143 ± 4	2,14
3-метоксибензойная	$2,68 \cdot 10^{-6}$	82 ± 4	1,61
4-метоксибензойная	$3,33 \cdot 10^{-6}$	109 ± 4 ^b	1,94 ^b
3,4-дигидроксibenзойная	$3,21 \cdot 10^{-6}$	85 ± 3	1,83
3,5-дигидроксibenзойная	$2,40 \cdot 10^{-6}$	$57,8 \pm 1,9$ ^b	1,4 ^b
3,5-диметоксибензойная	$3,52 \cdot 10^{-6}$	121 ± 4 ^b	2,05 ^b
3,4,5-тригидроксibenзойная	$2,52 \cdot 10^{-6}$	66 ± 3	1,47
3,5-диметокси-4-гидроксibenзойная	$1,87 \cdot 10^{-6}$	89 ± 3 ^b	1,09 ^b
3-метилбензойная	$1,49 \cdot 10^{-6}$	$2,10 \pm 0,10$	–
бензойная	$1,72 \cdot 10^{-6}$	$7,8 \pm 0,3$	–

Примечание: ^a $v_{0(Ar_nOH)} = (1,66 - 1,8) \cdot 10^{-6}$ $моль \cdot л^{-1} \cdot с^{-1}$; ^b результаты взяты из статьи [8]

Note: ^a $v_{0(Ar_nOH)} = (1.66 - 1.8) \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; ^b results are taken from the article [8]

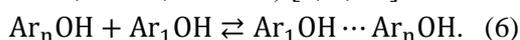
Изменение первого параметра синергического эффекта $\frac{\Delta v}{v_{адд.}}$ (4) от состава полифенол-фенольной смеси в бензоле представлены в виде диаграмм (рис. 2). Показано, что наиболее выражен эффект синергизма при соотношении $Ar_nOH - Ar_1OH$ в растворе как 9:1 с суммарной концентрацией фенолов, равной $8,2 \cdot 10^{-5}$ $моль \cdot л^{-1}$. При увеличении в системе доли фенолоксиклоты эффект синергизма снижается вплоть до появления антагонизма. Для всех исследованных композиций было установлено, что изменение суммарной концентрации смеси не приводит к смещению положения максимума на диаграмме. Наибольшие максимальные синергические эффекты (более 100%) характерны для смесей пентадигаллоилглюкозы с 2-метоксибензойной, 3,5-диметоксибензойной и 4-метоксибензойной кислотами (табл. 1).

При использовании второго параметра (5) для всех соединений наблюдается усиление антирадикального действия смеси ($\frac{v_{0(см.)}}{v_{0(Ar_nOH(100))}} > 1$) по сравнению с действием наиболее сильного фенола (Ar_nOH), взятого в концентрации, равной суммарной концентрации композиции. В этом случае максимальный эффект синергизма, превышающий единицу, свидетельствует об образовании в системе соединения с активностью выше, чем у пентадигаллоилглюкозы (табл. 1).

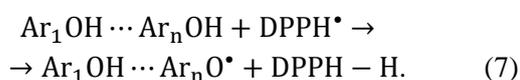
Обращает на себя внимание тот факт, что полностью метоксилированные фенолоксиклоты (2-метоксибензойная, 3-метоксибензойная, 3,5-диметоксибензойная), не реагирующие в индивидуальном виде с гидразильным радикалом, проявляют в комбинации с пентадигаллоилглюкозой больший

синергический эффект, чем соответствующие незамещенные кислоты (2-гидроксibenзойная, 3-гидроксibenзойная, 3,5-дигидроксibenзойная кислоты), способные дезактивировать DPPH^{*} (табл. 1). Установленные закономерности дают основание рекомендовать группу метоксилированных природных фенолокислот в качестве эффективных синергистов, способных усилить антирадикальную активность пентадигаллоилглюкозы.

Механизм синергического действия исследованных композиций может заключаться в образовании межмолекулярного водородосвязанного комплекса ($Ar_1OH \cdots Ar_nOH$) пентадигаллоилглюкозы с фенолокислотой (реакция (6)). Существование подобных H-комплексов, способных проявлять выраженные антирадикальные и антиоксидантные свойства, характерно для разных групп природных биологически активных веществ (фенолы, углеводы, белки, липиды) [7, 8, 20].



Очевидно, что в составе комплекса пентадигаллоилглюкоза реагирует с DPPH^{*} быстрее (реакция (7)), чем в индивидуальном виде (реакция (3)), что подтверждается параметром $\frac{v_{0(см.)}}{v_{0(Ar_nOH)}} > 1$ (табл. 1), который свидетельствует об образовании в системе соединения с АРА выше, чем у Ar_nOH даже при концентрации, равной суммарной концентрации смеси.



Непосредственно доказать участие $Ar_1OH \cdots Ar_nOH$ в реакции с радикалом можно путем определения эффектов синергизма в композициях с бензойными кислотами, которые не содержат гидроксильные или метоксильные группы, участвующие в образовании H-связей с O-H-группами пентадигаллоилглюкозы. Так, установлено, что в смесях с 3-метилбензойной и бензойной кислотами эффект синергизма фактически не проявляется (табл. 1).

Образование комплексов $Ar_1OH \cdots Ar_nOH$ в исследованных полифенол-фенольных композициях было зафиксировано методом УФ-спектроскопии по изменениям в разностных спектрах поглощения пентадигаллоилглюкозы в зависимости от концентрации исследованных замещенных и незамещенных фенольных кислот. Видно (рис. 3), что образование ассоциата явно изменяет положение, форму и интенсивность полос поглощения молекул, участвующих в комплексообразовании. При увеличении концентрации фенолокислоты интенсивность полосы поглощения пентадигаллоилглюкозы возрастает, а положение максимума смещается в bathochromную область.

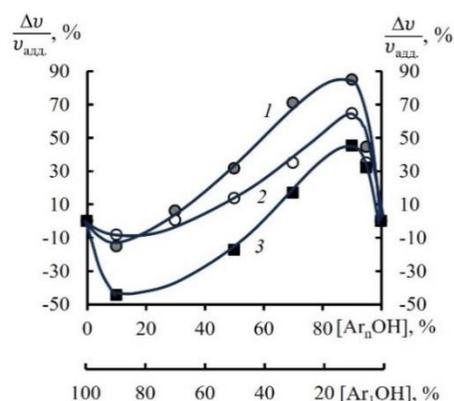


Рис. 2. Зависимость величины синергического эффекта $\left(\frac{\Delta v}{v_{add}}\right)$

от состава смеси антиоксидантов, полученная в реакции с DPPH^{*} в присутствии композиций пентадигаллоилглюкозы (Ar_nOH) с фенолкарбоновыми кислотами (Ar_1OH): 1 – протокатеховая кислота (суммарная концентрация смеси $8,2 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹;

2 – галловая кислота (суммарная концентрация смеси $8,2 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹); 3 – галловая кислота (суммарная концентрация смеси $5,4 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹). Растворитель – бензол, T = 298±2 K

Fig. 2. Dependence of the synergistic effect value $\left(\frac{\Delta v}{v_{add}}\right)$ on the composition of the antioxidant mixture, obtained in the reaction with DPPH^{*} in the presence of compositions of pentagalloyl glucose (Ar_nOH) with gallic acid (Ar_1OH) with different total concentrations: 1 – protocatechuic acid (total mixture concentration is $8,2 \cdot 10^{-5}$ mol·l⁻¹); 2 – gallic acid (total mixture concentration is $8,2 \cdot 10^{-5}$ mol·l⁻¹); 3 – gallic acid (total mixture concentration is $5,4 \cdot 10^{-5}$ mol·l⁻¹). Solvent – benzene, T = 298±2 K

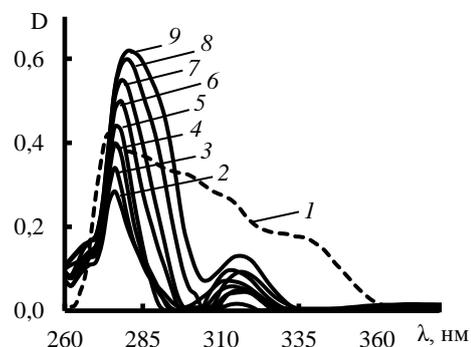


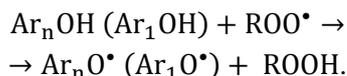
Рис. 3. Разностные спектры поглощения пентадигаллоилглюкозы ($5 \cdot 10^{-6}$ моль·л⁻¹), зарегистрированные до (кривая 1) и после смешения с сиреневой кислотой (кривые 2–9): 2 – $9,4 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹; 3 – $1,2 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹; 4 – $1,4 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹; 5 – $1,7 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹; 6 – $1,9 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹; 7 – $2,2 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹; 8 – $2,4 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹; 9 – $3,0 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹. Растворитель – бензол, T = 298±2 K

Fig. 3. Difference absorption spectra of pentagalloylglucose ($5 \cdot 10^{-6}$ mol·l⁻¹) registered before (curv. 1) and after mixing with syringic acid (curv. 2–9): 1 – $9,4 \cdot 10^{-5}$ mol·l⁻¹; 2 – $1,2 \cdot 10^{-4}$ mol·l⁻¹; 3 – $1,4 \cdot 10^{-4}$ mol·l⁻¹; 4 – $1,7 \cdot 10^{-4}$ mol·l⁻¹; 5 – $1,9 \cdot 10^{-4}$ mol·l⁻¹; 6 – $2,2 \cdot 10^{-4}$ mol·l⁻¹; 7 – $2,4 \cdot 10^{-4}$ mol·l⁻¹; 8 – $3,0 \cdot 10^{-4}$ mol·l⁻¹. Solvent – benzene, T = 298±2 K

По-видимому, величина синергического эффекта зависит не только от возможности образования H-комплексов, но и от их качественного и количественного состава. При соотношении 9:1, ко-

гда количество мономерной фенолокислоты невелико, в системе образуется максимальное количество водородносвязанных комплексов донорного типа с высокой АРА, где в качестве донора протона для Н-связи выступает О–Н-группа пентадигаллоилглюкозы. Данное предположение согласуется с высокими эффектами синергизма для композиций с полностью метоксилированными кислотами (табл. 1), которые способны образовывать с гидроксигруппой Ar_nOH преимущественно донорные водородносвязанные комплексы.

Наибольшие эффекты синергизма композиций пентадигаллоилглюкозы с фенолокислотами и их метоксилированными производными, определенные в реакции с модельным гидразильным радикалом, были проверены в процессе высокотемпературного автоокисления подсолнечного масла – реального субстрата радикально-цепного процесса окисления [17]. По величине накопления ПЧ видно (рис. 4), что при добавлении в систему пентадигаллоилглюкозы и исследованных фенольных кислот наблюдается торможение процесса окисления за счет их реакции с пероксильными радикалами ($ROO\cdot$) масла:



При введении в систему бинарной смеси пентадигаллоилглюкозы с фенолокислотой в соотношении 9:1 наблюдается замедление процесса окисления масла по сравнению с аддитивным действием композиции. Параметры, характеризующие эффект синергизма, рассчитывали по периоду индукции окисления масла (τ) – времени, в течение которого наблюдается замедление или полное прекращение окисления органического субстрата:

$$\frac{(\tau_{см.} - \tau_{масла}) - \tau_{адд.}}{\tau_{адд.}} \cdot 100\% = \frac{\Delta\tau}{\tau_{адд.}} \cdot 100\%,$$

$$\frac{(\tau_{см.} - \tau_{масла})}{(\tau_{Ar_nOH(100)} - \tau_{масла})},$$

где $\tau_{см.}$ – период индукции окисления масла в присутствии композиции Ar_nOH и Ar_1OH , ч; $\tau_{масла}$ – период индукции окисления масла без добавок, ч; $\tau_{адд.} = (\tau_{Ar_1OH} - \tau_{масла}) + (\tau_{Ar_nOH} - \tau_{масла})$ – период индукции окисления масла в предположении, что действие смеси аддитивно, ч; τ_{Ar_nOH} – период индукции окисления масла в присутствии пентадигаллоилглюкозы при ее молярной концентрации, взятой в смеси, ч; τ_{Ar_1OH} – период индукции окисления масла в присутствии фенольной кислоты при ее молярной концентрации, взятой в смеси, ч; $\tau_{Ar_nOH(100)}$ – период индукции окисления масла в

присутствии пентадигаллоилглюкозы при ее концентрации, равной суммарной молярной концентрации смеси, ч.

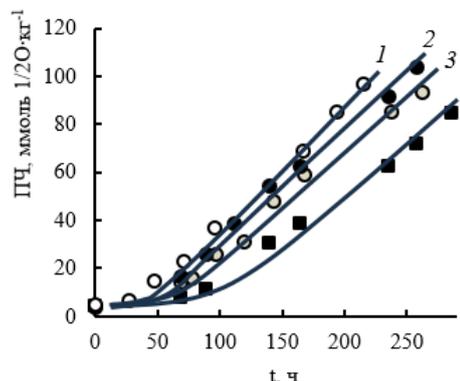


Рис. 4. Кинетика накопления перекисного числа (ПЧ) в процессе автоокисления кислородом воздуха подсолнечного масла (1) при 328 ± 2 К в присутствии: 2 – 3,5-диметоксибензойной кислоты ($0,25 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹); 3 – пентадигаллоилглюкозы ($2,25 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹); 4 – смеси пентадигаллоилглюкозы с 3,5-диметоксибензойной кислотой (9:1) ($2,5 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹)

Установлено (табл. 2), что наибольший синергический эффект смеси, равный 171-175%, наблюдается для композиций пентадигаллоилглюкозы с 3,5-диметокси-4-гидроксибензойной и 3,5-диметоксибензойной кислотами. При этом указанные композиции более чем в 1,7 раза увеличивают период индукции окисления масла по сравнению с пентадигаллоилглюкозой, взятой в суммарной концентрации смеси (табл. 2). Таким образом, в реакции с пероксильными радикалами масла эффект сверхаддитивности композиций, исследованных с $DRPH\cdot$, не только подтверждается, но и становится более выраженным (табл. 1, 2). По-видимому, это связано с действием в масле не двух-, а трехкомпонентной синергической системы с участием α -токоферола как натурального антиоксиданта подсолнечного масла.

ВЫВОДЫ

Установлен эффект сверхаддитивности в бинарных композициях полимерной и мономерных форм растительных фенолов в реакции с $DRPH\cdot$ в бензоле. Наиболее выражен синергический эффект при соотношении в растворе пентадигаллоилглюкозы с фенолкарбоновыми кислотами как 9:1 с суммарной концентрацией смеси $8,2 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹. Предложен механизм синергического действия смеси, который заключается в образовании межмо-

лекулярного водородносвязанного комплекса пентадигаллоилглюкозы с фенолоксиклотой, реагирующего с радикалами быстрее, чем наиболее активный фенол в композиции. Эффект сверхаддитивности композиций, исследованных в реакции с DPPH^{*}, подтверждается и становится более выраженным при переходе к реальному субстрату окисления –

растительному маслу. Наибольшие эффекты синергизма (более 100%) характерны для композиций с метоксилированными карбоксилсодержащими фенолами (2-, 3-метоксибензойной и 3,5-диметоксибензойной кислотами), которые можно рекомендовать для получения химически функционализированных танинов в виде различных нековалентных модификаций с высокой антирадикальной активностью.

Таблица 2

Периоды индукции окисления и эффекты синергизма бинарных композиций пентадигаллоилглюкозы с фенолоксиклотами (9:1) (суммарная концентрация смеси $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹) в процессе высокотемпературного окисления подсолнечного масла

Table 2. Induction periods and synergistic effects of binary compositions of pentadigalloylglucose with phenolic acids in a ratio of 9:1 (at a total mixture concentration of $2.5 \cdot 10^{-4}$ mol·l⁻¹) in the high-temperature sunflower oil oxidation process

Фенолоксиклота	$\tau_{см.}$, ч	$\frac{\Delta\tau}{\tau_{адд.}}$, %	$\frac{(\tau_{см.} - \tau_{масла})}{(\tau_{АгнОН(100)} - \tau_{масла})}$
3,4-дигидроксибензойная	58,3	107±4	1,31
3,4,5-тригидроксибензойная	58,4	108±4	1,31
3,5-диметокси-4-гидроксибензойная	61,0	171±6	1,71
3,5-диметоксибензойная	61,2	175±6	1,74

Примечание: $\tau_{АгнОН(100)} = 49,8$ ч; $\tau_{масла} = 56,3$ ч

Note: $\tau_{АгнОН(100)} = 49.8$ h; $\tau_{масла} = 56.3$ h

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема 124051400022-7).

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

The work was carried out within the framework of the state assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (topic 124051400022-7).

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Wang R., Shi X., Li K., Bunker A., Li C. Activity and potential mechanisms of action of persimmon tannins according to their structures: A review. *Int. J. Biol. Macromol.* 2023. V. 242. P. 125120. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.125120.
2. Блажей А., Шутый Л. Фенольные соединения растительного происхождения. М.: Мир. 1977. 239 с.
3. Torres-León C., Ventura-Sobrevilla J., Serna-Cock L., Ascacio-Valdés J.A., Contreras-Esquivel J., Aguilar C.N. Pentagalloylglucose (PGG): A valuable phenolic compound with functional properties. *J. Funct. Foods.* 2017. N 37. P. 176-189. DOI: 10.1016/j.jff.2017.07.045.
4. Gülçin I., Huyut Z., Elmastas M., Aboul-Enein Y. Radical scavenging and antioxidant activity of tannic acid. *Arab. J. Chem.* 2010. V. 3. N 1. P. 43-53. DOI: 10.1016/j.arabjc.2009.12.008.
5. Jiménez N., Esteban-Torres M., Mancheño J.M., Las Rivas B. Tannin degradation by a novel tannase enzyme present in some *Lactobacillus plantarum* strains. *Appl. Environ. Microbiol.* 2014. V. 80. N 10. P. 2991-2997. DOI: 10.1128/AEM.00324-14.
6. Kaneshima T., Myoda T., Nakata M., Fujimori T., Toeda K., Nishizawa M. Antioxidant activity of C-Glycosidic ellagitannins from the seeds and peel of camu-camu (*Myrciaria dubia*). *Food Sci. Technol.* 2016. V. 69. P. 76-81. DOI: 10.1016/j.lwt.2016.01.024.
7. Aguilar C.N., Gutierrez-Sanchez G. Review: Sources, Properties, Applications and Potential uses of Tannin Acyl

REFERENCES

1. Wang R., Shi X., Li K., Bunker A., Li C. Activity and potential mechanisms of action of persimmon tannins according to their structures: A review. *Int. J. Biol. Macromol.* 2023. V. 242. P. 125120. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.125120.
2. Blazhey A., Shutyiy L. Phenolic compounds of plant origin. M.: Mir. 1977. 239 p. (in Russian).
3. Torres-León C., Ventura-Sobrevilla J., Serna-Cock L., Ascacio-Valdés J.A., Contreras-Esquivel J., Aguilar C.N. Pentagalloylglucose (PGG): A valuable phenolic compound with functional properties. *J. Funct. Foods.* 2017. N 37. P. 176-189. DOI: 10.1016/j.jff.2017.07.045.
4. Gülçin I., Huyut Z., Elmastas M., Aboul-Enein Y. Radical scavenging and antioxidant activity of tannic acid. *Arab. J. Chem.* 2010. V. 3. N 1. P. 43-53. DOI: 10.1016/j.arabjc.2009.12.008.
5. Jiménez N., Esteban-Torres M., Mancheño J.M., Las Rivas B. Tannin degradation by a novel tannase enzyme present in some *Lactobacillus plantarum* strains. *Appl. Environ. Microbiol.* 2014. V. 80. N 10. P. 2991-2997. DOI: 10.1128/AEM.00324-14.
6. Kaneshima T., Myoda T., Nakata M., Fujimori T., Toeda K., Nishizawa M. Antioxidant activity of C-Glycosidic ellagitannins from the seeds and peel of camu-camu (*Myrciaria dubia*). *Food Sci. Technol.* 2016. V. 69. P. 76-81. DOI: 10.1016/j.lwt.2016.01.024.
7. Aguilar C.N., Gutierrez-Sanchez G. Review: Sources, Properties, Applications and Potential uses of Tannin Acyl

- Hydrolase. *Food Sci. Technol. Int.* 2001. V. 7. N 5. P. 373-382. DOI: 10.1177/108201301772660411.
8. **Belaya N.I., Belyi A.V., Zarechnaya O.M., Mikhaylova N.V.** Synergistic Effect of Binary Compositions of Pentadigalloyl Glucose with Plant Phenols in the Reaction with Hydrazyl Radical. *Kinet. Catal.* 2024. V. 65. N 5. P. 440-450. DOI: 10.1134/S0023158424601839.
 9. **Dehghanian Z., Habibi K., Dehghanian M., Aliyar S., Asgari Lajayer B., Astatkie T., Minkina T., Keswani C.** Reinforcing the bulwark: unravelling the efficient applications of plant phenolics and tannins against environmental stresses. *Heliyon.* 2022. V. 8. N 3. P. e09094. DOI: 10.1016/j.heliyon.2022.e09094.
 10. **Carvalho R.S., Carollo C.A., de Magalhães J.C., Palumbo J.M.C., Boaretto A.G., Nunes e Sá I.C., Ferraz A.C., Lima W.G., de Siqueira J.M., Ferreira J.M.S.** Antibacterial and antifungal activities of phenolic compound-enriched ethyl acetate fraction from *Cochlospermum regium* (mart. Et. Schr.) Pilger roots: Mechanisms of action and synergism with tannin and gallic acid. *S. Afr. J. Bot.* 2018. V. 114. P. 181-187. DOI: 10.1016/j.sajb.2017.11.010.
 11. **Agorastos G., van Nielen O., van Halsema E., Scholten E., Bast A., Klosse P.** Lubrication behavior of ex-vivo salivary pellicle influenced by tannins, gallic acid and mannoproteins. *Heliyon.* 2022. V. 8. N 12. P. e12347. DOI: 10.1016/j.heliyon.2022.e12347.
 12. **Kedare S.B., Singh R.P.** Genesis and development of DPPH method of antioxidant assay. *J. Food Sci. Technol.* 2011. V. 48. N 4. P. 412-422. DOI: 10.1007/s13197-011-0251-1.
 13. **Хазимуллина Ю.З., Гимадиева А.Р.** Синтез и антирадикальная активность конъюгатов производных урацила с аминокислотами. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 2. С. 36-44. DOI: 10.6060/ivkkt.20236602.6652.
 14. **Белая Н.И., Белый А.В.** Полуэмпирическая модель прогнозирования антирадикальной активности природных фенолкарбоновых кислот. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 7. С. 80-84. DOI: 10.6060/ivkkt.20196207.5952.
 15. **Белая Н.И., Белый А.В., Будникова Е.А.** Синергизм антирадикального действия природных фенолов в смесях с моно- и олигосахаридами. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 5. С. 32-40. DOI: 10.6060/ivkkt.20236605.6785.
 16. **Белая Н.И., Белый А.В., Тихонова Г.А., Удалов Я.С., Андриянко Г.О.** Синергический эффект бинарных композиций кверцетин-моносахарид в реакции со свободными радикалами. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 2. С. 38-42. DOI: 10.6060/ivkkt.20196202.5822.
 17. **Родникова А.А., Куликовская Т.С., Голяк Ю.П., Султанович Ю.А.** Экспресс-контроль показателей окислительной порчи масла подсолнечного методом УФ-спектрофотометрии. *Инновационные технологии производства и хранения материальных ценностей для государственных нужд.* 2015. Т. 5. Вып. 5. С. 177-188.
 18. **Kaleem A., Aziz S., Iqtedar M., Abdullah R., Aftab M., Rashid F., Shakoori F.R., Naz R.** Investigating changes and effect of peroxide values in cooking oils subject to light and heat. *Fuust J. Biol.* 2015. V. 5. N 2. P. 191-196.
 19. Государственная фармакопея Российской Федерации. ОФС.1.5.2.0002.15 Масла жирные растительные. XIII изд. Т. 1-3. М. 2015.
 20. **Jakobek L.** Interactions of polyphenols with carbohydrates, lipids and proteins. *Food Chem.* 2015. V. 175. P. 556-567. DOI: 10.1016/j.foodchem.2014.12.013.

Поступила в редакцию (Received) 14.04.2025

Принята к опубликованию (Accepted) 04.06.2025