

УДК: 577.114+541.18

Е. В. Хаинская, мл. науч. сотр.;
К. С. Гилевская, канд. хим. наук, вед. науч. сотр.;
Л. А. Гурщенкова, стажер мл. науч. сотр.
(ИХНМ НАН Беларуси, г. Минск)

КОНЬЮГАТЫ ПОЛИСАХАРИД-ГАЛЛОВАЯ КИСЛОТА : СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ

Введение. Галловая кислота является биологически активным веществом, обладающим антиоксидантными свойствами. Применение природных антиоксидантов имеет большое значение для снижения нежелательных свободнорадикальных окислений [1]. Однако такие соединения лабильны к факторам окружающей среды, в связи с чем возникает необходимость в их защите. Хитозан и пектин являются природными полисахаридами и обладают уникальными свойствами: биоразлагаемость, возобновляемость, полифункциональность, химическая реактивность, биосовместимость, способность образовывать пленки [2], антимикробные свойства, низкая токсичность [3], а также хелатообразующая и абсорбирующая способности. Однако во многих случаях применение полисахаридов ограничено, в том числе из-за их низкой растворимости [4]. Конъюгирование галловой кислоты с полисахаридами позволяет улучшить функциональные свойства полимера (увеличение антиоксидантного потенциала) и, в свою очередь, повысить термо- и фотостабильность молекулы антиоксиданта в составе конъюгата [1].

Цель данной работы – синтез конъюгатов полисахаридов с галловой кислотой и изучение их физико-химических свойств и антиоксидантной активности.

Материалы и методы. В работе использовали низкомолекулярный хитозан (Хит, $M_w \sim 30$ кДа, СД > 90 %), амидированный пектин (Амид, $M_w \Sigma 120$ кДа, СЭ = 32 %, СА = 18 %), галловую кислоту (ГК). Конъюгаты полисахаридов (Пс) с галловой кислотой (ПсГК) синтезировали карбодиимидным методом с использованием 1-этил-3-(3-диметиламинопропил)карбодиимид гидрохлорида (EDC) в присутствии активатора карбоксильных групп кислоты N-гидроксисукцинимид (NHS).

Количество ГК в конъюгате рассчитывали из уравнения калибровочного графика $D = 0,0482C - 0,0401$, где D – величина поглощения, C – концентрация ГК (мкг/мл). Степень пришивки (СП, %), эффективность пришивки (ЭП, %) и количество пришитой ГК на 1 мг

полисахарида (μ , мкгГК/мгПс) или 1 мг конъюгата (μ , мкгГК/мгПсГК) рассчитывали по формулам (1–4), соответственно:

$$СП = \frac{n_{ГК}}{n_{Пс}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где $n_{ГК}$ – количество ГК в конъюгате (моль) и $n_{Пс}$ – количество полисахарида (моль);

$$ЭП = \frac{m_{приш}}{m_{исх}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где $m_{приш}$ – масса ГК в конъюгате (мг) и $m_{исх}$ – масса исходной ГК, пошедшей на синтез (мг);

$$\mu = \frac{m_{приш}}{m_{Пс}} \cdot 100\%, \quad (3)$$

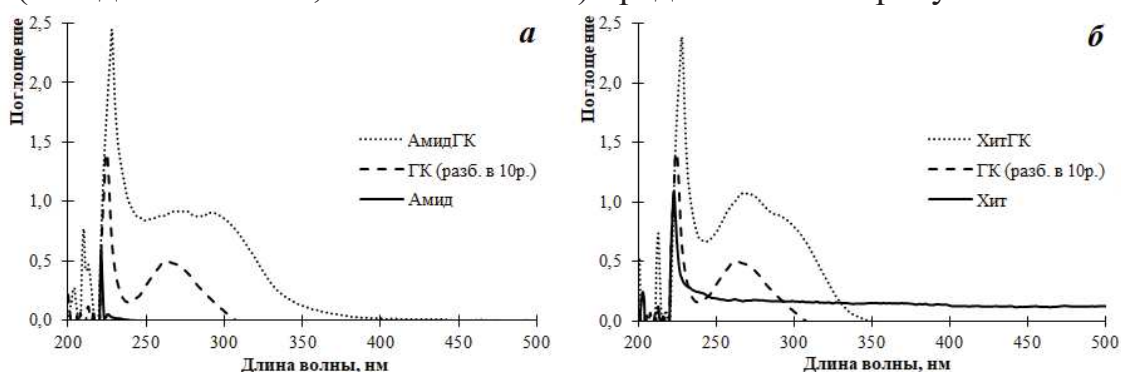
где $m_{Пс}$ – масса исходного полисахарида, пошедшего на синтез (мг);

$$\mu = \frac{m_{приш}}{m_{ПсГК}} \cdot 100\%, \quad (4)$$

где $m_{ПсГК}$ – масса синтезированного конъюгата (мг).

Полученные конъюгаты охарактеризовывали методами УФ/видимой, ИК-, ЯМР-спектроскопии, термogrавиметрического анализа, электрофоретической подвижности и динамического светорассеяния (DLS-анализ). Антиоксидантную активность оценивали спектрофотометрически с использованием радикалов ABTS и DPPH. Методом Фолина-Чокальтеу оценивали восстанавливающую способность конъюгатов.

Результаты и обсуждение. Спектры поглощения исходных компонентов и конъюгатов пектина и хитозана с галловой кислотой (АмидГК и ХитГК, соответственно) представлены на рисунке 1.



а – АмидГК, б – ХитГК. Полимерные образцы нормированы по концентрации 0,1 мг/мл, концентрация галловой кислоты – 0,01 мг/мл

Рисунок 1 – Спектры поглощения исходных компонентов и конъюгатов

Расчитанные значения *СП*, *ЭП* и μ представлены в таблице 1, данные DLS-анализа – в таблице 2.

Таблица 1 – Характеристики синтезированных конъюгатов

Конъюгат	<i>СП</i> , %	<i>ЭП</i> , %	μ , мкгГК/мгПс	μ , мкгГК/мгПсГК
АмидГК	20,61±2,91	37,05±5,22	194,47±27,40	161,04±19,24
ХитГК	30,89±1,46	30,39±1,43	284,79±17,24	221,52±10,45

Таблица 2 – Данные DLS-анализа

Вещество	ζ -потенциал, мВ	Z-Ave, нм	Number, нм	PdI
АмидГК	-33,8±1,3	1265±72	793±2	0,302±0,025
Амид	-44,4±1,3	1208±71	1009±88	0,198±0,025
ГК	0,4±0,1	1560±330	675±13	0,495±0,066
ХитГК	45,0±0,8	524±10	276±27	0,615±0,082
Хит	39,5±2,0	356±5	65±2	0,429±0,025

Методом обесцвечивания катион-радикала АВТС оценивали антиоксидантный потенциал конъюгатов и исходных веществ (рисунок 2). Показано, что введение катехолового фрагмента в полимерную матрицу полисахаридов позволяет улучшить их антиоксидантную активность на два порядка (концентрации полунгибирования радикалов IC50 составили 100,437±0,636 мкг/мл для АмидГК и 54,048±0,888 мкг/мл для ХитГК). По сравнению с нативной галловой кислотой, антирадикальная активность конъюгата АмидГК меньше в 3 раза, конъюгата ХитГК – меньше в 1,6 раза.

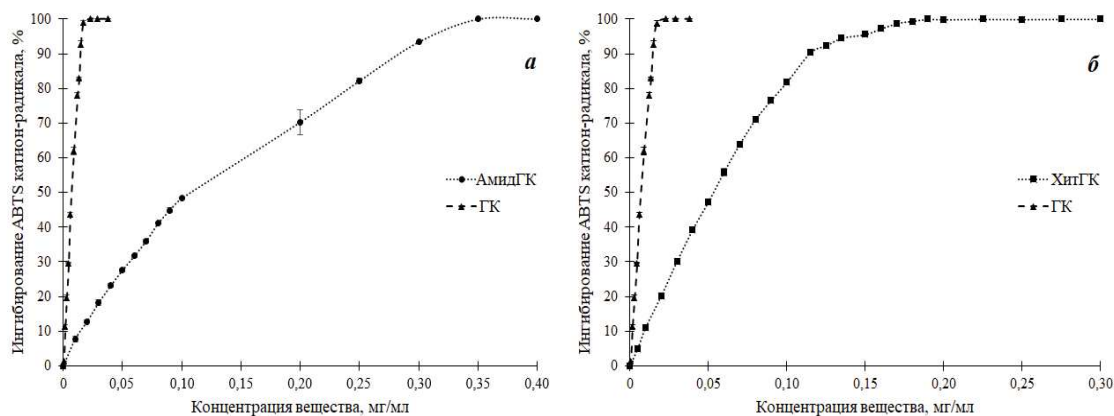


Рисунок 2 – Зависимость ингибирования АВТС катион-радикала от концентрации вещества: *а* – АмидГК, *б* – ХитГК

Выводы. Карбодимидным способом получены конъюгаты амидированного пектина и хитозана с галловой кислотой с высокой степенью замещения групп (до 35 %) и улучшенными антиоксидантными свойствами. По сравнению с исходными полисахаридами, восстанавливающая способность конъюгатов значительно выше

(в 60 раз для АмидГК и в 27 раз для ХитГК); ее значение составило $149,13 \pm 1,12$ и $266,99 \pm 16,7$ мкг-экв ГК/мг образца, соответственно.

*Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ
(договор №Х24КИТГ-002).*

ЛИТЕРАТУРА

1. Pasanphan W., Buettner G., Chirachanchai S. Chitosan gallate as a novel potential polysaccharide antioxidant: an EPR study // Carbohydrate Research. – 2010. – Vol. 345. – P. 132–140.
2. Functionalization of chitosan by laccase-catalyzed oxidation of ferulic acid and ethyl ferulate under heterogeneous reaction conditions / A. Aljawish [et al.] // Carbohydrate Polymers. – 2011. – Vol. 87. – P. 537–544.
3. Laccase-mediated functionalization of chitosan with 4-hexyloxyphenol enhances antioxidant and hydrophobic properties of copolymer / Na Liu [et al.] // Journal of Biotechnology. – 2018. – Vol. 269. – P. 8–15.
4. Enzymatic modification of polysaccharides: Mechanisms, properties, and potential applications: A review / N. Karaki [et al.] // Enzyme and Microbial Technology. – 2016. – Vol. 90. – P. 1–18.

УДК 544.7

А. А. Шимчук, студ.;
С. С. Ветохин, канд. физ.-мат. наук, доц.
(БГТУ, г. Минск)

УСТАНОВЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ВЛИЯНИЯ НА АКТИВНОСТЬ ВОДЫ СОДЕРЖАЩИХСЯ В РАСТВОРАХ ПАВ

Поверхностно-активные вещества широко применяются в моющих средствах, горно-обогачительных процессах, пищевой и косметической промышленности. В этой связи контроль качества продукции, содержащей ПАВ, приобретает непреходящую актуальность.

Активность воды – это мера доступности воды для химических реакций и биологических процессов. Она определяется как отношение парциального давления водяного пара над раствором к парциальному давлению водяного пара над чистой водой при той же температуре [1].

Было проведено исследование по определению зависимости активности воды от содержания ПАВ, результаты приведены в виде графика на рисунке 1.