

КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРОКСИКОРИЧНЫХ КИСЛОТ С ЛИПО- И ГИДРОФИЛЬНЫМИ ПЕРОКСИРАДИКАЛАМИ

© 2025. *А. В. Белый, Н. В. Михайлова, Н. И. Белая, В. А. Конайленко*

Методом хемилюминесценции установлено, что в реакции с пероксирадикалами, генерируемыми при распаде липофильных и гидрофильных азосоединений, гидроксикоричные кислоты проявили разную антирадикальную активность. В жироподобных средах (бензол) их активность невелика, что связано с влиянием неполярной среды – бензола, где фенольные соединения реагируют с пероксирадикалами с невысокой скоростью по механизму отрыва атома водорода. В водной среде (фосфатный буфер с $\text{pH}=7,34$) реакционная способность соединений возрастает в разы за счет реализации в водных средах быстрого механизма переноса электрона от образующихся фенолят-ионов гидроксикоричных кислот. Зависимость реакционной способности кислот от pH среды является надежным критерием реализации в водных средах механизма электронного переноса. Установленные отличия свидетельствуют о необходимости разработки разных подходов к оценке антирадикальной активности фенолокислот в зависимости от природы стабилизируемого субстрата.

Ключевые слова: гидроксикоричная кислота, антирадикальная активность, хемилюминесценция, пероксирадикал.

Введение. Гидроксипроизводные коричной кислоты, относящиеся к группе фенилпропаноидов, широко распространены в растительном мире. Они образуются из аминокислот – фенилаланина и тирозина, играют важную роль в качестве промежуточных продуктов при биосинтезе лигнина, в растениях присутствуют как в форме сложных эфиров, так и в свободном виде. В настоящее время фенилпропаноиды являются ведущей группой биологически активных соединений, обеспечивающих адаптогенные, иммуностимулирующие, антиоксидантные и гепатопротекторные свойства лекарственных растений [1–3]. Особого внимания заслуживает их участие в утилизации активных форм кислорода, которые способны повреждать клеточные структуры в организме человека [4].

Фенилпропаноиды, несмотря на широкое распространение в растительном мире, лишь в последние годы стали предметом внимания исследователей при поиске перспективных биологически активных соединений. В химии природных соединений их целесообразно рассматривать как самостоятельный класс веществ, состоящий из групп простых фенилпропаноидов (коричные кислоты и их производные, коричные спирты и их производные, фенилпропаны и т.д.), сложных фенилпропаноидов (фенилпропаноидные гликозиды, флаволигнаны, ксантолигнаны и т.д.) и биогенетически родственных фенилпропаноидам соединений (флавоноиды, кумарины и т.д.) [5]. Перечисленные группы многочисленны и разнообразны. Для исследования их антиоксидантной и антирадикальной активностей требуется правильный подбор модельных реакций, который позволил бы объективно оценить их активность *in vitro* в средах, имитирующих как жировую фазу, так и физиологические жидкости живого организма (кровь, лимфа).

Целью данной работы является хемилюминесцентное исследование реакции взаимодействия гидроксикоричных кислот (ArOH) с пероксирадикалами, моделирующими активные формы кислорода в жировой и водной фазах.

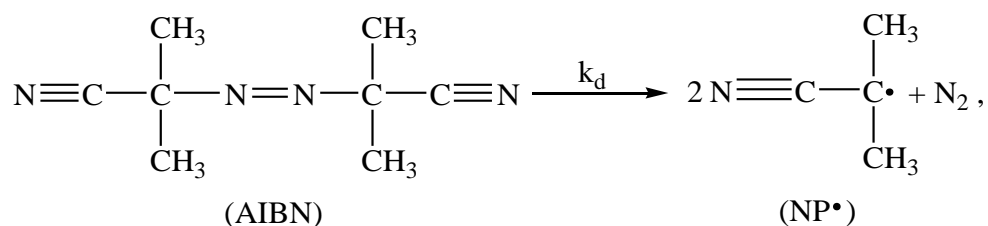
Методика эксперимента. В качестве акцепторов свободных радикалов использовали моно- и дигидроксикоричные кислоты (*para*-, *ortho*- и *meta*-кумаровые, кофейная, феруловая и синаповая кислоты) (>98%, «Acros Organics», Бельгия), которые относятся к группе простых фенилпропаноидов и являются генетическими предшественниками сложных фенилпропаноидов и родственных им групп флавоноидов. Генераторы свободных радикалов (инициаторы) – липофильное азосоединение 2,2'-азобисизобутиронитрил (AIBN) и гидрофильное – 2,2'-азобис(2-амидинопропан) дигидрохлорид (AAPH) ($\geq 96\%$, «Sigma-Aldrich», США). Бензол и диметилсульфоксид (ДМСО) очищали по известной методике [6]. Для поддержания постоянного pH водного раствора использовали солянокислую и фосфатную буферные системы, приготовленные по ГОСТ 4949.2–2016 [7].

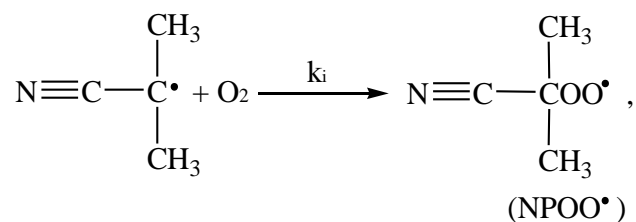
Методом хемилюминесценции (ХЛ) определяли константы скорости реакции исследуемых фенольных антиоксидантов с пероксирадикалами, генерируемыми при термическом распаде AAPH в буферном растворе с pH 1,5–7,35 и AIBN в бензоле и ДМСО [8]. В качестве физических активаторов свечения применялись 9,10-дибромантрацен (DBA) в бензоле и родамин бЖ (Rd6G) в фосфатном буфере.

Фенолы растворяли в диметилсульфоксиде, а затем аликвоту этого раствора (0,1 мл) вводили в смесь (4,9 мл), содержащую инициатор и активатор свечения. Полученный раствор помещали в термостатируемую кювету хемилюминометра и барботировали предварительно осушенным воздухом для насыщения кислородом и перемешивания. Скорость подачи газа в реакционную смесь составляла $0,6\text{--}0,8 \text{ мл}\cdot\text{с}^{-1}$, что не влияло на интенсивность хемилюминесцентного свечения и соответствовало кинетической области протекания реакции. Температура проведения эксперимента $T = 323 \pm 2 \text{ К}$ соответствовала температуре, при которой используемые инициаторы распадаются на радикалы с постоянной скоростью. Скорость иницирования (генерирования) пероксирадикалов рассчитывали по формулам $v_i = 2ek_d[AAPH]$ и $v_i = 2ek_d[AIBN]$ [9, 10]. Измерения проводились с помощью хемилюминесцентной установки (фотоумножитель ФЭУ-38), принципиальная схема которой описана в работах [9, 11], с цифровой обработкой сигнала посредством аналого-цифрового преобразователя (АЦП) L-305 с пакетом программного обеспечения «PowerGraph» производства «LCARD» (Россия). Кинетические данные обрабатывались нелинейным методом обобщенного приведенного градиента, реализованного в Solver MS Excel.

Для расчета констант диссоциации кумаровых кислот использовали полуэмпирический метод QSPR (Quantitative Structure – Property Relationship – Количественная взаимосвязь структура – свойство) в программе Marvin 18.14 [12].

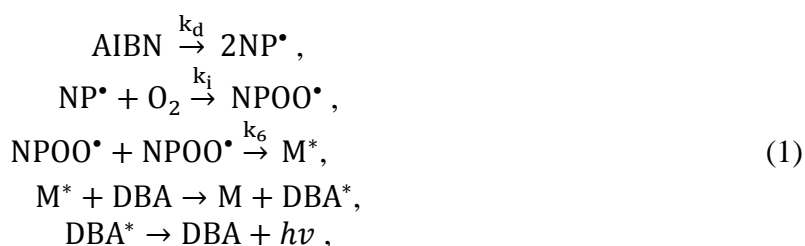
Анализ результатов. Антирадикальную активность природных фенилпропаноидов проверяли методом ХЛ относительно лабильных О-центрированных радикалов, имитирующих пероксильные радикалы органических субстратов. Генерировали такого типа радикалы при термическом распаде AIBN в бензоле при 323 К [9, 13, 14]:





где $\text{NPOO}\cdot$ – 2-цианоизопропанпероксильный радикал.

В реакции рекомбинации $\text{NPOO}\cdot$, генерируемых при распаде AIBN, может возникать ХЛ, интенсивность которой может быть усилена за счет переноса энергии на эффективный флуорофор – DBA [9]:



где M^* – электронно-возбужденное состояние карбонильного соединения; $h\nu$ – квант света (хемиллюминесценция).

Если считать, что ХЛ (I_0) возбуждается лишь в реакции (1), то интенсивность ХЛ должна быть пропорциональна квадрату концентрации перекисных радикалов: $I_0 \sim [\text{NPOO}\cdot]^2$. При добавлении в систему гидроксикоричных кислот как акцепторов пероксирадикалов наблюдается уменьшение интенсивности ХЛ-свечения (I) по реакции:



Видно (рис. 1), что относительная интенсивность (I/I_0) ХЛ сразу после введения антиоксиданта (АО) резко снижается, затем, по мере его расходования, восстанавливается до начального уровня.

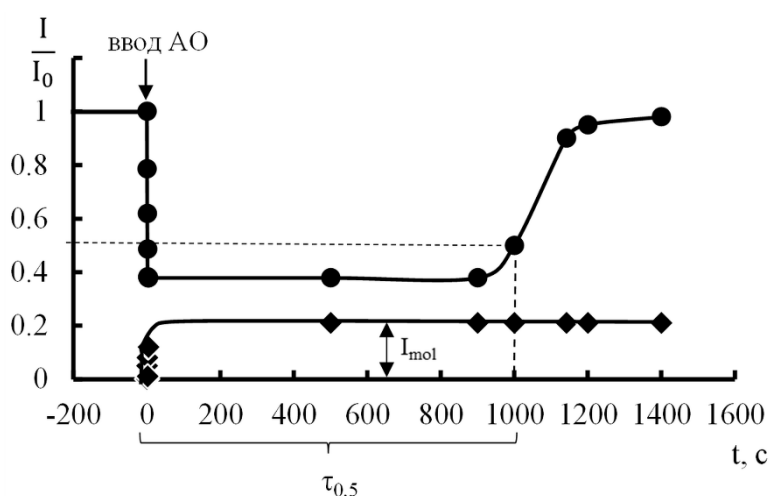
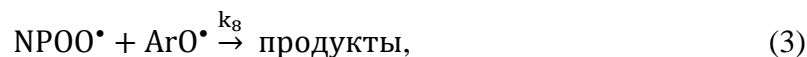


Рис. 1. Изменение относительной интенсивности ХЛ (I/I_0) при термическом распаде AIBN в присутствии кофейной кислоты ($2 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$). $T=323 \pm 2\text{K}$, $v_i=3,5 \cdot 10^{-7}$ моль \cdot л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$, $[\text{DBA}]=3 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$, растворитель – бензол

При высоких концентрациях наблюдается период индукции ($\tau_{0,5}$) – время полувосстановления ХЛ, когда I становится равной половине I_0 . Однако в периоде индукции ХЛ не ослабляется до нуля, что, вероятно, связано с возбуждением ХЛ в каких-либо нерадикальных (молекулярных) реакциях, на которые $ArOH$ не влияет. Было показано, что появление молекулярной ХЛ связано с влиянием активатора свечения. Относительную интенсивность I_{mol} определяли, когда в реакционной смеси присутствовал только растворитель и активатор, ее величину учитывали при расчете кинетических параметров (рис. 1).

Поскольку относительная интенсивность свечения ($\sqrt{I/I_0}$) количественно характеризует концентрацию пероксирадикалов [9, 11], а введение кислот приводит к пропорциональному уменьшению этого свечения, то реакция (2) является лимитирующей и позволяет использовать величину ХЛ для определения константы скорости реакции $ArOH$ с $NPOO^{\bullet}$ как параметра антирадикальной активности (АРА) гидроксикоричных кислот.

Для этого был выбран метод исследования нестационарной кинетике ХЛ, предложенный в работе [9] и проверенный в [15], при условии низких скоростей инициирования (v_i) и достаточно высоких концентрациях АО. Указанный метод крайне удобен, поскольку позволяет исключить влияние на кинетику реакции продуктов превращения природных фенолов, а также не требует знания величины константы скорости рекомбинации пероксирадикалов (k_6). Расчет $k_{NPOO^{\bullet}(benz)}$ проводили в начальный момент времени, когда концентрация ArO^{\bullet} крайне мала и реакциями (3) и (4) пероксирадикалов с продуктами превращения $ArOH$ можно пренебречь:



С учетом реакций (3) и (4) изменение концентрации перекисных радикалов описывается дифференциальным уравнением:

$$\frac{d[APOO^{\bullet}]}{dt} = v_i - k_6[NPOO^{\bullet}]^2 - k_{NPOO^{\bullet}(benz)}[NPOO^{\bullet}][ArOH] - k_8[NPOO^{\bullet}][ArO^{\bullet}]. \quad (5)$$

В начальный момент, когда $[ArO^{\bullet}] \rightarrow 0$, последним членом в уравнении (5) можно пренебречь. В этом случае решение имеет вид как показано в работе [9]:

$$\ln \frac{(\sqrt{\frac{I}{I_0}} - y_2 \sqrt{\frac{k_6}{v_i}})(1 - y_1 \sqrt{\frac{k_6}{v_i}})}{(\sqrt{\frac{I}{I_0}} - y_1 \sqrt{\frac{k_6}{v_i}})(1 - y_2 \sqrt{\frac{k_6}{v_i}})} = t \sqrt{4v_i k_6 + (k_{NPOO^{\bullet}(benz)}[ArOH])^2}, \quad (6)$$

$$\text{где } y_{1,2} = -\frac{k_{NPOO^{\bullet}(benz)}[ArOH]}{2k_6} \pm \sqrt{\left(\frac{k_{NPOO^{\bullet}(benz)}[ArOH]}{2k_6}\right)^2 - \frac{v_i}{k_6}}.$$

При условии

$$k_{NPOO^{\bullet}(benz)}[ArOH] \gg \sqrt{k_6 v_i}. \quad (7)$$

выражение (6) приводится к виду

$$\ln \sqrt{\frac{I_0}{I}} = k_{NPOO^{\bullet}(benz)}[ArOH]t. \quad (8)$$

Условие (7) оказывается выполненным при малых v_i и больших $[ArOH]$. Начальный участок ХЛ-кривой (рис. 2) обрабатывали двумя способами.

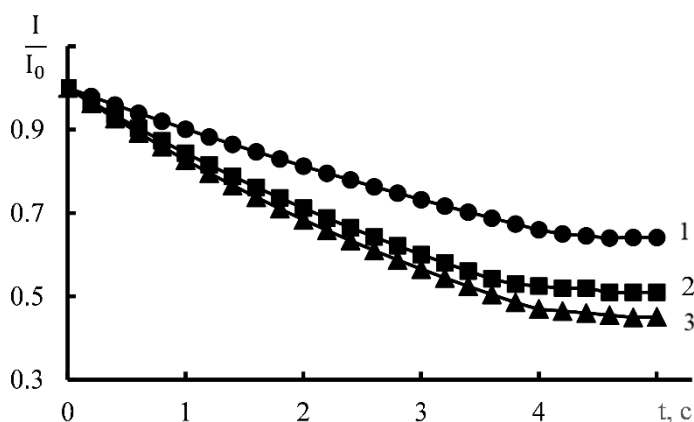


Рис. 2. Изменение относительной интенсивности ХЛ (I/I_0) при термическом распаде АИВН в присутствии гидроксикоричных кислот: 1 – о-кумаровая ($1 \cdot 10^{-2}$ моль·л $^{-1}$); 2 – феруловая кислота ($1 \cdot 10^{-3}$ моль·л $^{-1}$); 3 – синаповая кислота ($1 \cdot 10^{-3}$ моль·л $^{-1}$). $T=323 \pm 2$ К, $v_i=3,5 \cdot 10^{-7}$ моль·л $^{-1}$ ·с $^{-1}$, $[DBA]=3 \cdot 10^{-3}$ моль·л $^{-1}$, растворитель – бензол

Первый способ предусматривает спрямление этого участка в полулогарифмических координатах (рис. 3) кинетического уравнения первого порядка (8). Используя линейный регрессионный анализ (ЛРА), рассчитывали угловой параметр уравнения (8), по величине которого определяли $k_{NPOO \cdot (benz)}$ (табл. 1).

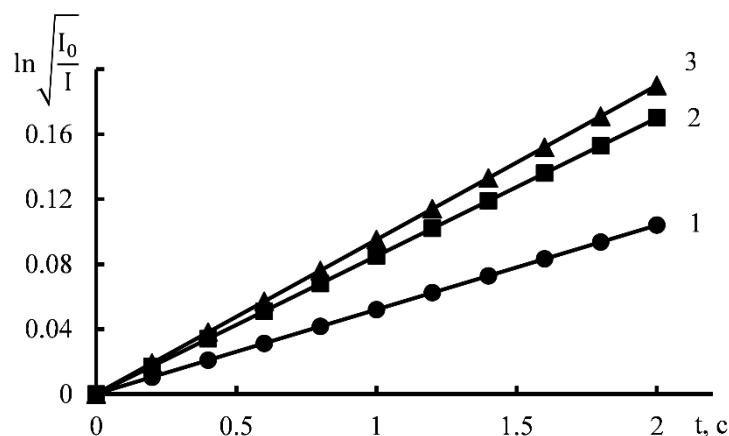


Рис. 3. Анаморфозы начальных участков кинетических кривых, представленных на рис. 2

По второму способу кинетические данные обрабатывали нелинейным методом обобщенного приведенного градиента (ОПГ) [16], реализованного в надстройке «Поиск решений» (Solver) программы MS Excel (рис. 4).

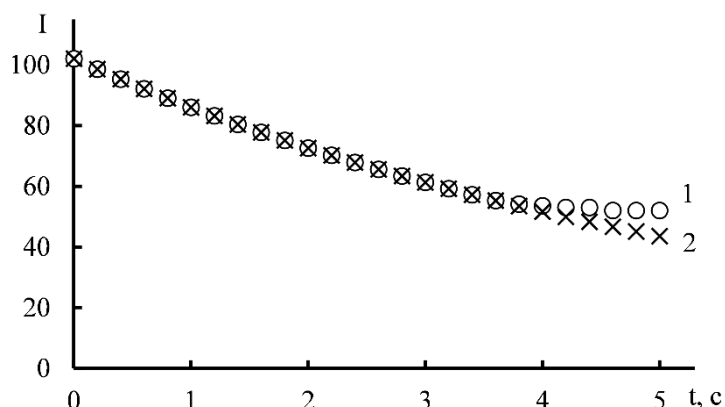


Рис. 4. Кинетика изменения интенсивности ХЛ при термическом распаде AIBN в присутствии феруловой кислоты ($1 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$), определенная экспериментально (1) и смоделированная нелинейным методом ОПГ в Solver MS Excel (2)

Видно, что отклонение наблюдалось при снижении ХЛ более чем на 50 %, что объясняется, вероятно, неспособностью АО гасить свечение, возникающее в нерадикальных реакциях. В связи с этим расчёт константы $k_{\text{NPOO}^{\bullet}(\text{benz})}$ проводили до момента времени, соответствующего 50 % падения ХЛ. Результаты расчётов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Параметры АРА ($k_{\text{NPOO}^{\bullet}(\text{benz})}$), рассчитанные методами ЛРА и ОПГ, а также значения тролоксового эквивалента (ТЕ) гидроксикоричных кислот. Растворитель – бензол

Соединение	ЛРА	ОПГ	$TE = \frac{k_{\text{NPOO}^{\bullet}(\text{benz})\text{ArOH}}}{k_{\text{NPOO}^{\bullet}(\text{benz})\text{Trolox}}$
	$k_{\text{NPOO}^{\bullet}(\text{benz})}$, л \cdot моль $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$	$k_{\text{NPOO}^{\bullet}(\text{benz})}$, л \cdot моль $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$	
о-Кумаровая кислота	6,5±0,23	5,2±0,21	0,006
м-Кумаровая кислота	10,1±0,3	9,3±0,3	0,001
п-Кумаровая кислота	8,7±0,26	7,5±0,25	0,008
Кофейная кислота	323±9	273±8	0,3
Феруловая кислота	94±2,8	82±2,7	0,09
Синаповая кислота	106±4	95±3	0,1
Тролокс	931±27	830±26	1

Видно (табл. 1), что $k_{\text{NPOO}^{\bullet}(\text{benz})}$ несколько занижены по сравнению с константами, полученными с помощью ЛРА. Это связано с большей точностью нелинейного метода ОПГ, поскольку в этом случае обрабатываются непосредственно исходные экспериментальные данные.

Константы скорости $k_{\text{NPOO}^{\bullet}(\text{benz})}$ реакции ArOH с NPOO $^{\bullet}$ сравнивали с аналогичной величиной для реперного АО, в качестве которого использовали водорастворимый аналог витамина Е – 6-гидрокси-2,5,7,8-тетраметилхроман-2-карбоновую кислоту, известную как тролокс. По величине тролоксового эквивалента (ТЕ) определяли во сколько раз АРА исследуемой кислоты выше активности ингибитора сравнения. Видно (табл. 1), что в бензоле ни одна из исследуемых фенолокислот не проявила активности больше, чем у тролокса. Низкая реакционная способность исследуемых фенолокислот связана с механизмом их антирадикального действия в органической фазе, который представляет собой перенос атома Н от

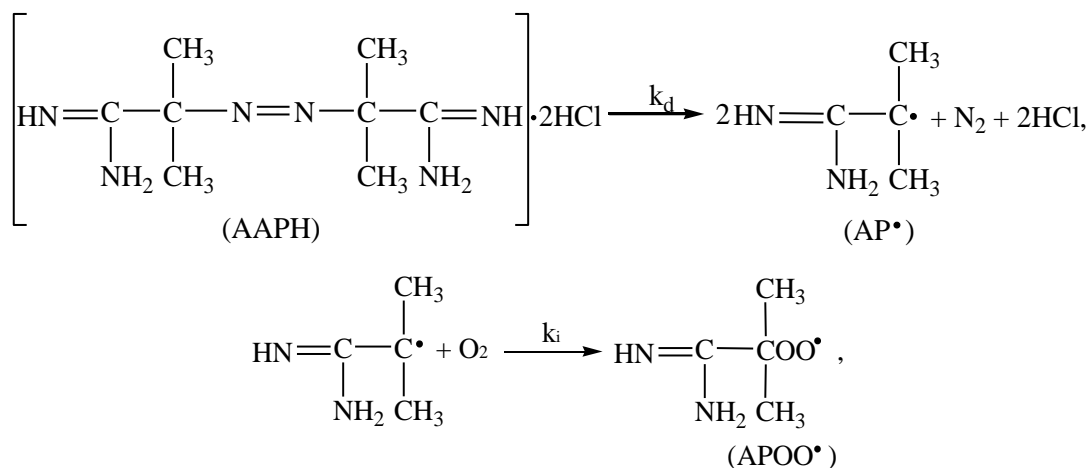
молекулы АО к радикалу [17, 18]. Этот механизм медленно реализуется в неполярных растворителях, способных к образованию водородных связей с фенольными О–Н группами.

Для доказательства этого утверждения, на примере кофейной кислоты, были определены $k_{\text{NPOO}^\bullet(\text{benz})}$ (табл. 2) в средах с одинаковой диэлектрической проницаемостью (ϵ), но разной способностью к образованию Н-связи, которую характеризовали по β_2^{H} -шкале основности водородных связей вещества, предложенной в работе [19]. Видно (табл. 2), что чем больше основность акцептора Н-связи, то есть растворителя, тем менее эффективно фенолокислота гасит ХЛ-свечение. Наибольшее значение $k_{\text{NPOO}^\bullet(\text{benz})}$ определено в гексане с параметром β_2^{H} равным 0, поскольку в этом случае фенольная О–Н группа не связана межмолекулярной Н-связью с молекулой растворителя и способна свободно реагировать с пероксирадикалом (табл. 2).

Таблица 2
Зависимость АРА ($k_{\text{NPOO}^\bullet(\text{benz})}$) кофейной кислоты от основности растворителя как акцептора водородной связи [19]

Растворитель	ϵ	β_2^{H}	$k_{7(\text{benz})}, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
Гексан	1,89	0	410±15
Бензол	2,32	0,14	273±8
1,4-Диоксан	2,2	0,41	87±2,7

Возможность аппроксимации полученных результатов на водную среду была проверена в реакции с 2-амидинопропан-2-пероксилами, генерируемыми в фосфатном буфере при физиологическом рН = 7,35 и T = 323 К.



где APOO[•] – 2-амидинопропанпероксильный радикал.

Как и в предыдущей реакции в бензоле, введение в реакционную смесь гидроксикоричных кислот приводит к падению ХЛ свечения за счёт их взаимодействия с APOO[•]:



По ХЛ-кривым (рис. 5) нелинейным методом ОПГ были рассчитаны $k_{\text{NPOO}^\bullet(\text{buff})}$ реакции (9) в буфере (табл. 3).

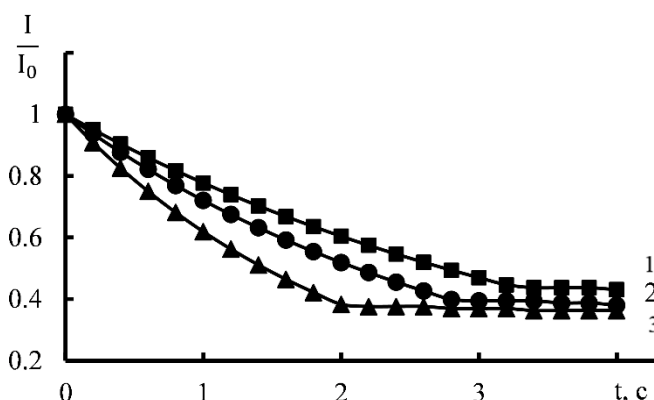


Рис. 5. Изменение относительной интенсивности ХЛ (I/I_0) при распаде ААРН в присутствии фенолоксилов: 1 – тролокс ($2 \cdot 10^{-5}$ моль·л $^{-1}$); 2 – феруловая кислота ($2 \cdot 10^{-5}$ моль·л $^{-1}$); 3 – кофейная кислота ($2 \cdot 10^{-5}$ моль·л $^{-1}$). $T=323 \pm 2$ К, $v_i=3,5 \cdot 10^{-7}$ моль·л $^{-1}$ ·с $^{-1}$, $[RdG]=3 \cdot 10^{-3}$ моль·л $^{-1}$, растворитель – фосфатный буфер, pH=7,35

Сравнительный анализ реакционной способности АгОН в водной и органической фазах показал, что закономерности, установленные в бензоле, не соблюдаются при переходе к фосфатному буферу при pH = 7,35. Так, константы в буфере на 1–2 порядка больше, чем в бензоле (табл. 1, 2). По величине ТЕ также имеются некоторые несоответствия: в органическом растворителе все соединения менее активны, чем тролокс, в то время как в фосфатном буфере низкой АРА обладают только кумаровые кислоты. Поскольку в реакциях (2) и (9) использовали О-центрированные радикалы со схожей структурой, то причина резкого роста активности фенолоксилов может заключаться в изменении механизма отрыва атома Н на перенос электрона за счет перехода от неполярного растворителя к водной среде, где в реакцию с радикалами могут вступать фенолят-ионы кислот.

Таблица 3

Параметры АРА ($k_{NPOO^*(buff)}$) и значения тролоксого эквивалента (ТЕ) гидроксикоричных кислот. Растворитель – буфер с pH=7,35

Соединение	$k_{NPOO^*(buff)}$, л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$	ТЕ = $\frac{k_{NPOO^*(buff)ArOH}}{k_{NPOO^*(buff)Trolox}}$
о-Кумаровая кислота	82±2,6	0,013
м-Кумаровая кислота	93±2,7	0,015
п-Кумаровая кислота	102±2,9	0,016
Кофейная кислота	$(1,22 \pm 0,04) \cdot 10^3$	0,19
Феруловая кислота	$(8,2 \pm 0,3) \cdot 10^3$ *	1,3
Синаповая кислота	$(9,4 \pm 0,3) \cdot 10^3$	1,5
Тролокс	$(6,3 \pm 0,3) \cdot 10^3$	1

* в средах с pH = 1,5 и 9 величина $k_{NPOO^*(buff)}$ равна $(2,01 \pm 0,01) \cdot 10^2$ и $(2,03 \pm 0,01) \cdot 10^4$ л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$ соответственно.

Из распределения ионных форм гидроксикоричных кислот в зависимости от pH среды при T = 323 К (растворитель – вода), рассчитанного методом QSPR в программе Marvin 18.14.0, следует, что при pH = 7,35 (табл. 4) представленные фенолоксиловы частично диссоциируют с образованием активных фенольных бионов, способных реагировать с АРОО $^{\bullet}$ по реакции переноса электрона:

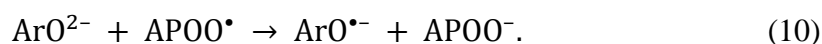


Таблица 4

Константы диссоциации AgOH и доля их молекулярных и ионных форм при pH = 7,35, смоделированные в программе Marvin 18.14

Соединение	pK _{a1}	pK _{a2}	[Ag-OH], %	[Ag-O ²⁻], %
о-Кумаровая кислота	8,96	3,88	98,870	0,028
м-Кумаровая кислота	9,03	3,86	99,048	0,026
п-Кумаровая кислота	9,11	3,85	99,213	0,026
Феруловая кислота	9,54	3,83	99,724	0,015
Синаповая кислота	9,01	3,48	99,012	0,010
Кофейная кислота	12,04	3,52	98,677	0,011

Подтвердить механизм переноса электрона можно путем изменения pH реакционной смеси. На примере феруловой кислоты показано, что при изменении pH с 7,35 до 1,5 константа скорости $k_{NPOO\cdot}(buff)$ уменьшается более чем на порядок (табл. 3) за счет снижения в кислой среде концентрации ионных форм AgO^{2-} , более активных в реакции с пероксирадикалом, чем нейтральные молекулы. Напротив, замена кислого буфера на борно-щелочной с pH 9 приводит к резкому увеличению скорости расщепления радикалов по реакции (10) (табл. 3). Зависимость $k_{NPOO\cdot}(buff)$ исследуемой реакции от pH среды подтверждает, что в нейтральных средах преобладает механизм переноса электрона от фенолят-иона кислоты к радикалу.

Выводы. Определены параметры АРА гидроксикоричных кислот в реакции с $NPOO\cdot$ в бензоле и с $APOO\cdot$ в водной среде методом ХЛ. В органической среде наибольшим антирадикальным действием по сравнению с тролоксом обладает кофейная кислота, а в водной – синаповая кислота. Установлено, что активность кислот по отношению к пероксирадикалам в бензоле на 1–2 порядка ниже, чем в фосфатном буфере при физиологическом pH = 7,35. Это связано с тем, что антирадикальное действие гидроксикоричных кислот в бензоле реализуется по медленному механизму переноса атома водорода, а в буфере – путем быстрого переноса электрона. Такие явные отличия свидетельствуют о необходимости разработки разных подходов к оценке АРА соединений группы гидроксикоричных кислот в зависимости от природы стабилизируемого субстрата.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 124051400022-7).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Перевозкина М.Г. Тестирование антиоксидантной активности полифункциональных соединений кинетическими методами: монография / М.Г. Перевозкина. – Новосибирск: СибАК, 2014. – 240 с.
2. Костюк В.А. Биорадикалы и биоантиоксиданты: монография / В.А. Костюк, А.И. Потапович. – Минск: БГУ, 2004. – 179 с.
3. Vermerris W. Phenolic Compound Biochemistry / W. Vermerris, R. Nicholson. – Dordrecht: Springer, 2006. – 275 p.
4. Theoretical study of the thermodynamics of the mechanisms underlying antiradical activity of cinnamic acid derivatives / A. Amić, Z. Marković, E. Klein, et al. // Food Chem. – 2018. – Vol. 246. – P. 481–489.
5. Kurkin V.A. Phenylpropanoids from medicinal plants: distribution, classification, structural analysis, and biological activity / V.A. Kurkin // Chem. Nat. Compd. – 2003. – Vol. 39, No 2. – P. 123–153.
6. Armarego W.L.F. Purification of Laboratory Chemicals. Fifth Edition / W.L.F. Armarego, C.L.L. Chai. – Amsterdam: Elsevier Science, 2003. – 608 p.
7. ГОСТ 4919.2–2016 Реактивы и особо чистые вещества. Методы приготовления буферных растворов. – М.: Стандартинформ, 2016. – 13 с.
8. Хемиллюминесцентное исследование антирадикальной активности композиций кофейной кислоты с моно- и дисахаридами / Е.А. Будникова, Н.И. Белая, А.В. Белый [и др.] // Вестник Донецкого национального университета. Сер. А: Естественные науки. – 2024. – № 1. – С. 3-10.

9. Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов / В.Я. Шляпинтох, О.Н. Карпухин, Л.М. Постников [и др.] – М.: Наука, 1966. – 300 с.
10. Denisov E.T. Handbook of Free Radical Initiators / E.T. Denisov, T.G. Denisova, T.S. Pokidova. – Hoboken: John Wiley & Sons, 2003. – 879 p.
11. Кинетика окси-хемилюминесценции и ее использование для анализа антиоксидантов / В.А. Беляков, Р.Ф. Васильев, Г.Ф. Федорова // Кинетика и катализ. – 2004. – Т. 45, № 3. – С. 355–362.
12. Marvin 18.14 ChemAxon (<https://www.chemaxon.com>).
13. Development of a novel micro-assay for evaluation of peroxy radical scavenger capacity: Application to carotenoids and structure-activity relationship / E. Rodrigues, L.R.B. Mariulti, R.C. Chisté, et al. // Food Chem. – 2012. – Vol. 135, No 3. – P. 2103–2111.
14. Is the Oxygen Radical Absorbance Capacity (ORAC) Method a Peroxy-radical Scavenging Assay? / B.Y. Sueishi, D. Yoshioka, S. Oowada, et al. // Z. Phys. Chem. – 2010. – Vol. 224. – P. 921–928.
15. Белая Н. И. Регрессионно-классификационная модель «дескриптор – активность» в кинетике радикального окисления природных фенолов: спец. 02.00.04 «Физическая химия (химические науки)»: дис. док. хим. наук / Белая Наталья Ивановна. – Ростов-на-Дону, 2021. – 323 с.
16. Курс методов оптимизации: учеб. пособие / А. Г. Сухарев, А. В. Тимохов, В. В. Федоров. – М.: Физматлит, 2011. – 384 с.
17. Thermodynamic and kinetic analysis of thereaction between biological catecholamines andchlorinated methylperoxy radicals / D.S. Dimić, D.A. Milenković, J.M. Dimitrić Marković, et al. // Mol. Phys. – 2018. – Vol. 116, No 9. – P. 1166–1178.
18. Hydrogen atom transfer versus proton coupled electron transfer mechanism of gallic acid with different peroxyradicals / D. Milenković, J. Đorović, V. Petrović, et al. // Reac. Kinet. Mech. Cat. – 2018. – Vol. 123. – P. 215–230.
19. Abraham M. H. Hydrogen Bonding. Part 10.t A Scale of Solute Hydrogen-bond Basicity using log K Values for Complexation in Tetrachloromethane / M.H. Abraham // Journal of the Chemical Society. – 1990. – Trans 2, No 4. – P. 521–529.

Поступила в редакцию 12.05.2025 г.

THE KINETICS OF REACTION OF HYDROXYCINNAMIC ACIDS WITH LIPO- AND HYDROPHILIC PEROXY RADICALS

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

Using the chemiluminescence method, it was found that hydroxycinnamic acids showed different antiradical activity in reaction with peroxyradicals generated during the decomposition of lipophilic and hydrophilic azo compounds. In fat-like media (benzene), their activity is low, which is due to the influence of a nonpolar medium - benzene, where phenolic compounds react with peroxyradicals at a low rate by the mechanism of hydrogen atom detachment. In aqueous medium (phosphate buffer with pH=7.34) the reactivity of compounds increases many times due to the realization in aqueous media of a fast electron transfer mechanism from the formed phenolate ions of hydroxycinnamic acids. The dependence of the reactivity of acids on the pH of the medium is a reliable criterion for the realization of the electron transfer mechanism in aqueous media. The established differences indicate the need to develop different approaches to evaluating the antiradical activity of phenolic acids depending on the nature of the stabilized substrate.

Key words: hydroxycinnamic acids, antiradical activity, chemiluminescence, peroxyradical.

Белый Александр Владимирович
кандидат химических наук, доцент;
доцент кафедры физической химии
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный
университет», г. Донецк, ДНР, Россия.
E-mail: belyj@donnu.ru
ORCID: 0000-0001-6837-9211
AuthorID: 958567

Belyi Alexandr Vladimirovich
Candidate of Chemical Sciences, Docent;
Associate Professor at the Department of
Physical Chemistry, Donetsk
State University, Donetsk, DPR, Russia.

Михайлова Наталия Вадимовна

инженер кафедры физической химии,
магистр ФГБОУ ВО «Донецкий государственный
университет», г. Донецк, ДНР, Россия.
E-mail: natasha.mikhaylova.2001@mail.ru
ORCID: 0009-0002-9793-6341
AuthorID: 1249085

Mikhaylova Nataliya Vadimovna

Engineer of the Department of Physical
Chemistry, Master's Degree student,
Donetsk State University,
Donetsk, Russia.

Белая Наталья Ивановна

доктор химических наук, доцент;
профессор кафедры физической химии
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный
университет», г. Донецк, ДНР, Россия.
E-mail: n.iv.belaya@mail.ru
ORCID: 0000-0003-3359-3239
AuthorID: 886435

Belaya Natalya Ivanovna

Doctor of Chemical Sciences, Docent;
Professor at the Department of
Physical Chemistry, Donetsk
State University, Donetsk, Russia.

Конайленко Владислав Артемович

лаборант кафедры физической химии,
студент ФГБОУ ВО «Донецкий государственный
университет», г. Донецк, ДНР, Россия.
E-mail: vlad.konaylenko@gmail.com
ORCID: 0009-0007-2444-7877
AuthorID: 1270501

Konailenko Vladislav Artemovich

laboratory assistant at the Department of
Physical Chemistry, student,
Donetsk State University,
Donetsk, Russia.