

УДК 547–32

ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБОВ СТАБИЛИЗАЦИИ ГАЛЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Четверикова Дарья Константиновна, студент, специальность 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия, Оренбургский государственный университет, Оренбург
e-mail: dasha_chetver@mail.ru

Степанов Артем Дмитриевич, студент, направление подготовки 04.03.01 Химия, Оренбургский государственный университет, Оренбург
e-mail: artema437@mail.ru

Ильина Евгения Дмитриевна, студент, направление подготовки 04.03.01 Химия, Оренбургский государственный университет, Оренбург
e-mail: gena.ilina@mail.ru

Научный руководитель: **Юдин Александр Андреевич**, преподаватель кафедры химии, Оренбургский государственный университет, Оренбург
e-mail: yudin-s97@yandex.ru

Аннотация. Актуальность работы заключается в важности использования галловой кислоты в современном производстве зубных паст и ополаскивателей для рта, а также другими отраслями косметической промышленности. Целью работы являлся поиск способов стабилизации галловой кислоты при повышении рН больше 6, используя различные добавки и модификации. В процессе исследования был проведён синтез галловой кислоты путём гидролиза танина серной кислотой, с последующей экстракцией и перегонкой, экспериментальное изучение её антиоксидантных свойств, изменений окрасок растворов в зависимости от среды и возможности стабилизации в щелочной среде. Установлено, что для минимизации окрашивания требуется использование добавок аскорбиновой кислоты и мономолекулярных плёнок масляных веществ, а также использование модификаций галловой кислоты в виде сложных эфиров. В дальнейшем планируется рассмотреть возможности улучшения растворимости галловой кислоты в косметических продуктах.

Ключевые слова: галловая кислота, аскорбиновая кислота, танины, ИК-спектроскопия, антиоксиданты, индикаторные свойства, косметическая промышленность.

Благодарности: авторы статьи выражают благодарность Раздобрееву Дмитрию Анатольевичу, кандидату химических наук, доценту кафедры биофизики и физики конденсированного состояния, за предоставленную инструментальную базу и всевозможную помощь в процессе исследования.

Для цитирования: Четверикова Д. К., Степанов А. Д., Ильина Е. Д. Исследование способов стабилизации галловой кислоты в щелочной среде // Шаг в науку. – 2022. – № 4. – С. 19–24.

INVESTIGATION OF WAYS TO STABILIZE GALLIC ACID IN AN ALKALINE ENVIRONMENT

Chetverikova Darya Konstantinovna, student, specialty 04.05.01 Fundamental and Applied Chemistry, Orenburg State University, Orenburg
e-mail: dasha_chetver@mail.ru

Stepanov Artem Dmitrievich, student, training program 04.03.01 Chemistry, Orenburg State University, Orenburg
e-mail: artema437@mail.ru

Ilyina Evgeniya Dmitrievna, student, training program 04.03.01 Chemistry, Orenburg State University, Orenburg
e-mail: gena.ilina@mail.ru

Research advisor: **Yudin Alexander Andreevich**, lecturer of the Department of Chemistry, Orenburg State University, Orenburg
e-mail: yudin-s97@yandex.ru

Abstract. The relevance of the work lies in the importance of the use of gallic acid in the modern production of toothpastes and mouthwashes, as well as other branches of the cosmetic industry. The aim of the work was to find ways to stabilize gallic acid with a pH increase of more than 6, using various additives and modifications. During the study, the synthesis of gallic acid was carried out by hydrolysis of tannin with sulfuric acid, followed by extraction and distillation, experimental study of its antioxidant properties, changes in the colors of solutions depending on the medium and the possibility of stabilization in an alkaline medium. It was found that to minimize staining, the use of ascorbic acid additives and monomolecular films of oily substances is required, as well as the use of gallic acid modifications in the form of esters. In the future, it is planned to consider ways to improve the solubility of gallic acid in cosmetic products.

Key words: gallic acid, ascorbic acid, tannins, IR-spectroscopy, antioxidants, indicator properties, cosmetic industry.

Acknowledgements: the authors of the article express their gratitude to Dmitry Anatolyevich Razdobreev, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Biophysics and Condensed Matter Physics, for the instrumental base provided and all possible assistance in the research process.

Cite as: Четверикова, Д. К., Степанов, А. Д., Ильина, Е. Д. (2022) [Investigation of ways to stabilize gallic acid in an alkaline environment]. *Shag v nauku* [Step into science]. Vol. 4, pp. 19–24.

В качестве объекта исследования использовалась зубная паста компании «SPLAT» в связи с тем, что проблема с низким уровнем растворимости и изменением цвета в щелочной среде актуальна именно для этого продукта. Галловая кислота, благодаря системе сопряжённых связей, присутствующих в молекуле, повышает общий химический потенциал заместителей, таких как гидроксильные и карбоксильные группы, что приводит к эффективному поглощению кислорода и восстановлению уже окисленных продуктов реакций в различных физиологических процессах. Тем самым, ввиду пренебрежимо малой токсичности низких концентраций, её применяют как хороший антиоксидант

в различных косметических и гигиенических продуктах [3].

Галловая кислота (3, 4, 5-триоксibenзойная кислота или 3, 4, 5-тригидроксibenзойная кислота) – органическое соединение, представляющее в чистом виде бесцветные или светло-жёлтые кристаллы, которые темнеют на свету, в процессе окисления приобретая зелёный оттенок.

Галловая кислота способна растворяться в горячей воде, спирте, однако в холодной воде малорастворима, что было подтверждено экспериментально [7]. На рисунке 1 представлена модель данной молекулы, построенная в программе ChemCraft.

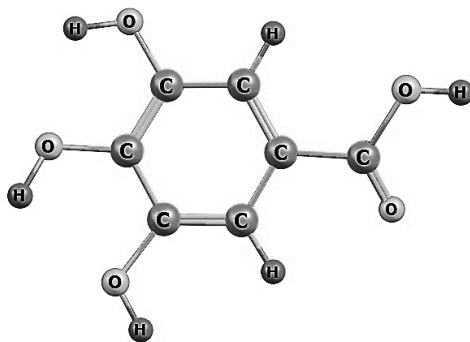


Рисунок 1. Структурная формула галловой кислоты
Источник: разработано авторами на основе [7]

Первый этап эксперимента – синтез 3, 4, 5-триоксibenзойной кислоты по методике, которая имеет наибольший выход среди представленных в литературных источниках [1]. Для проведения синтеза было взято 10 г танина и 100 мл серной кислоты, с концентрацией 50%. В состав установки входил обратный шариковый холодильник, колба синтеза, и водяная баня на нагревательной плитке с закры-

той спиралью. Собранная установка представлена на рисунке 2.

Так как гидролизуемые танины являются большими конденсированными молекулами, основным структурным элементом которых является галловая кислота, то уравнение реакции будет выглядеть следующим образом, представленным на рисунке 3.



Рисунок 2. Установка для синтеза галловой кислоты

Источник: разработано авторами

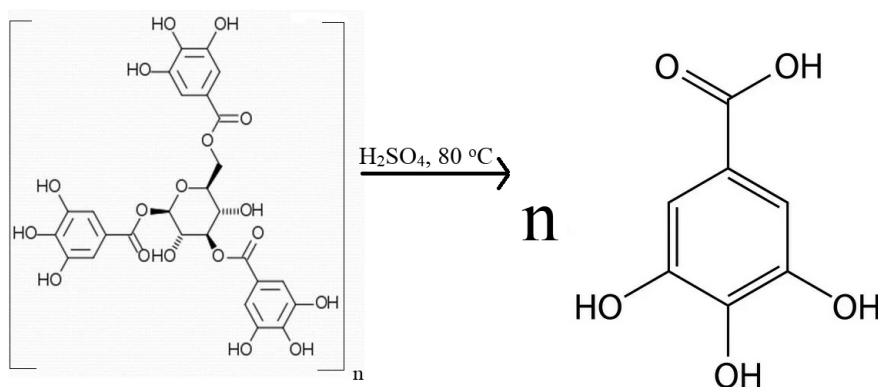


Рисунок 3. Уравнение реакции гидролиза танинов

Источник: разработано авторами

Проводилась очистка вещества в связи с высоким содержанием побочных продуктов реакции методом экстракции. Для экстракции использовали диэтиловый эфир, до изменения окраски водной фазы. Из экстракта с помощью высушивания были получены кристаллы галловой кислоты. Масса вещества составила 2,6123 г. Теоретическая масса, рассчитанная по уравнению реакции, 5,0200 г. Вы-

ход составляет – 52%, что соответствует методике. Качественный анализ полученного соединения проводился с помощью реактива $FeCl_2$, с которым галловая кислота даёт окрашенный комплекс синечёрного цвета [4]. Также была проведена ИК – спектрометрия, которая подтвердила чистоту полученного соединения. Полученные спектры представлены на рисунках 4.

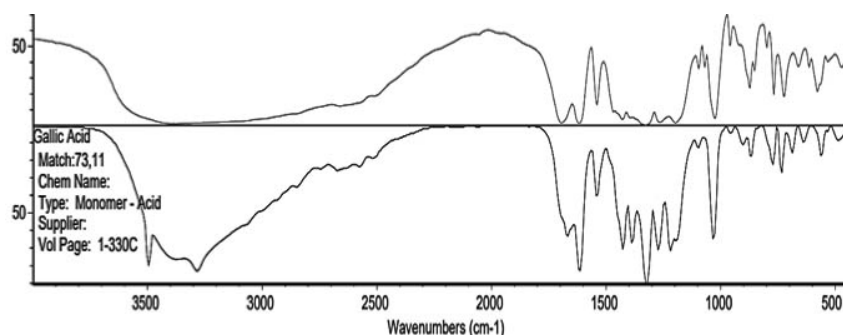


Рисунок 4. ИК-спектр качественного анализа

Источник: разработано авторами

3, 4, 5-триоксибензойная кислота подверглась окислению кислородом воздуха прямым воздействием без защитных масляных оболочек, на изобра-

жении 5 представлены полученные линии в сравнении, эталонный и полученные спектры. Изменённый пик выделен прямоугольником.

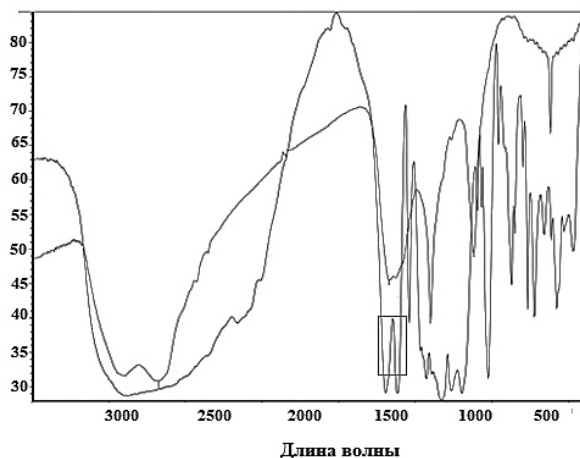


Рисунок 5. Эталонный спектр в сравнении с окисленным веществом
Источник: разработано авторами

Таким образом, можно наблюдать изменения функциональных групп. Пики не соответствуют изначальному варианту, но максимальное расхождение происходит в области от 1700 до 1600 см^{-1} , пик соответствует карбоксильной группе, поэтому, исходя из полученных данных, можно предположить, что образовалась смесь пирогаллола и руфигалловой кислот, причём в изомерных формах, которые получены при контакте кристаллов галловой кислоты со средой.

Для дальнейшего исследования был определён pH среды раствора галловой кислоты с помощью pH-метра. В кислой среде галловая кислота имеет прозрачный цвет. Водный раствор галловой кислоты имеет pH = 4,5 при растворении при 25 °C.

В нейтральной и более щелочной – приобретает зеленовато-тёмный цвет.

Для защиты от окисления было предложено использовать масла растительного происхождения, в данном случае растительное масло, и тёмную посуду, что предохраняет галловую кислоту от воздействия кислорода воздуха и образования руфигалловой кислоты с дальнейшей полимеризацией. Темная огранка посуды защищает раствор от воздействия кванта света, что препятствует фотокатализу реакции. Проверка данного явления проводилась в условиях воздействия кислорода воздуха через компрессор, процесс эксперимента представлен на рисунке 6.

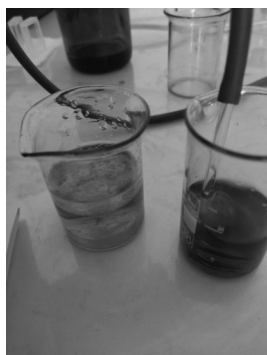


Рисунок 6. Процесс эксперимента
Источник: разработано авторами

В левом стакане окисление, и, как следствие, потемнение не произошло, что показывает эффективность использования масляных плёнок.

Также имеются варианты использования моди-

фикаций галловой кислоты, такие как метилгаллат [6] и эпикатехингаллат [5]. Сложные эфиры галловой кислоты сохраняют антиоксидантные свойства, однако не подвержены процессам изменения окра-

ски, что позволяет использовать их в производстве [2]. Структурные формулы метилгаллата и эпи-

катехингаллата соответственно, представлены на рисунках 7 и 8.

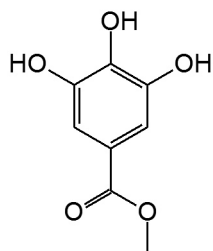


Рисунок 7. Структурная формула метилгаллата

Источник: разработано авторами

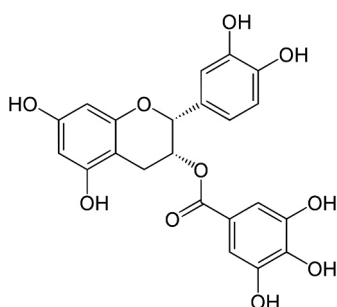


Рисунок 8. Структурная формула эпигаллокатехин-3-галлата

Источник: разработано авторами

Также для предотвращения изменения цвета предложено использование буферных растворов с различными кислотами, которые можно применять как в зубной пасте, так и в ополаскивателе

и других продуктах компании «SPLAT». Для проверки поставленной гипотезы использовались аскорбиновая, щавелевая, лимонная кислоты, и их натриевые соли – рисунок 9.



Рисунок 9. Процесс проверки окрашивания растворов

Источник: разработано авторами

Слева направо изображены растворы аскорбиновой, щавелевой и лимонной кислоты с галловой кислотой и её натриевой солью. В каждой колбе рН среды установлен на уровне 8,6 методами добавок щелочного раствора и кислот. На изображении

видно, что в аскорбиновой кислоте, в первой колбе потемнение не наблюдалось, в остальных колбах цвет изменился. Это происходит благодаря тому, что смесь более слабой кислоты [4] (таблица 1) с галловой образует буферный раствор натриевой

соли галловой кислоты и аскорбиновой, что предотвращает изменение конфигурации кислоты, тем самым изменение окраски раствора не происходит.

Таблица 1. Константы диссоциации кислот

Название	Формула		K_a	pK_a
Аскорбиновая	$CH_2(OH)CH(OH)CH(OH)C(OH)=C(OH)COO$	K_1	$9.12 \cdot 10^{-5}$	4.04
		K_2	$4.57 \cdot 10^{-12}$	11.34
Галловая	$C_6H_2(OH)_3COOH$	K_1	$3.89 \cdot 10^{-5}$	4.41
Лимонная	$HOOCCH_2C(OH)(COOH)CH_2COOH$	K_1	$7.41 \cdot 10^{-4}$	3.13
		K_2	$1.74 \cdot 10^{-5}$	4.76
		K_3	$3.98 \cdot 10^{-7}$	6.40
Щавелевая	$H_2C_2O_4$	K_1	$5.62 \cdot 10^{-2}$	1.25
		K_2	$5.37 \cdot 10^{-5}$	4.27

Источник: разработано авторами на основе работы Лурье Ю. Ю. *Справочник по аналитической химии. Издание 4-е.* – Москва. «Химия». – 1971. – С. 249.

В процессе работы были найдены основные способы стабилизации галловой кислоты при использовании в косметической и гигиенической промышленности. Масляные добавки, основу которых составили подсолнечное масло, образовали мономолекулярную плёнку, также возможно использовать насыщенные и ненасыщенные высшие кис-

лоты, например олеиновую кислоту, предохраняющую от действия кислорода. Аскорбиновая кислота образовала с натриевой солью галловой кислоты буферный раствор, предотвращающий переход конфигурации. Также были предложены сложноэфирные модификации галловой кислоты, которые также могут быть использованы для её стабилизации.

Литература

1. Определение галловой кислоты, катехина, эпикатехина и кофеина в экстрактах Черного чая / Д. О. Мареева [и др.] // Аналитика и контроль. – 2015. – Т. 19. – № 4. – С. 323–330. <https://doi.org/10.15826/analitika.2015.19.4.011>. – EDN: VCMIID.
2. Тарун Е. И., Кучеренко П. В. Сравнение антиоксидантной активности галловой, кофейной и хлорогеновой кислот // Экологический вестник. – 2015. – № 1. – С. 51–56. – EDN: LNJWLG.
3. Тринеева О. В., Сливкин А. И. Разработка методики определения танина и галловой кислоты при совместном присутствии в лекарственном растительном сырье // Химико-фармацевтический журнал. – 2019. – Т. 53. – № 4. – С. 58–64. <https://doi.org/10.30906/0023-1134-2019-53-4-58-64>. – EDN: NJTQVZ.
4. Цюпко Т. Г., Гунькин И. Н., Темердашев З. А. Определение галловой кислоты в коньяках методом капиллярного электрофореза // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2010. – Т. 76. – № 12. – С. 15–20. – EDN: NCSJHF.
5. Chow H. H. et al. (2003) Pharmacokinetics and safety of green tea polyphenols after multiple-dose administration of epigallocatechin gallate and polyphenon E in healthy individuals. *Clin Cancer Res.* 2003 Aug 15; 9(9):3312-9. PMID: 12960117.
6. Monagas M., Gómez-Cordovés C., Bartolomé B. (2007) Evaluation of different *Saccharomyces cerevisiae* strains for red winemaking. Influence on the anthocyanin, pyranoanthocyanin and non-anthocyanin phenolic content and colour characteristics of wines. *Food Chemistry*, 104(2), pp. 814–823.
7. Ow Y. Y., Stupans I. Gallic acid and gallic acid derivatives: effects on drug metabolizing enzymes // *Curr. Drug Metab.: journal.* – 2003. – June (vol. 4, no. 3). – P. 241–248.

Вклад соавторов:

Четверикова Д. К. – проведение синтеза, литературный обзор предмета исследования, построение графиков.

Степанов А. Д. – проведение синтеза, анализов, планирование и исполнение экспериментальной части.

Ильина Е. В. – проведение синтеза, использование ИК-спектроскопии, расшифровка и оформление результатов.

Статья поступила в редакцию: 30.05.2022; принята в печать: 25.10.2022.

Авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.