

**Светлана Бельтюкова
Анна Степанова
Ольга Теслюк**

**Применение твердофазной
спектрометрии для определения
антиоксидантов**

**Возможности использования твердофазной
люминесценции в анализе полифенольных
соединений**

Palmarium Academic Publishing

Impressum / Выходные данные

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek: Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Alle in diesem Buch genannten Marken und Produktnamen unterliegen warenzeichen-, marken- oder patentrechtlichem Schutz bzw. sind Warenzeichen oder eingetragene Warenzeichen der jeweiligen Inhaber. Die Wiedergabe von Marken, Produktnamen, Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen u.s.w. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutzgesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Библиографическая информация, изданная Немецкой Национальной Библиотекой. Немецкая Национальная Библиотека включает данную публикацию в Немецкий Книжный Каталог; с подробными библиографическими данными можно ознакомиться в Интернете по адресу <http://dnb.d-nb.de>.

Любые названия марок и брендов, упомянутые в этой книге, принадлежат торговой марке, бренду или запатентованы и являются брендами соответствующих правообладателей. Использование названий брендов, названий товаров, торговых марок, описаний товаров, общих имён, и т.д. даже без точного упоминания в этой работе не является основанием того, что данные названия можно считать незарегистрированными под каким-либо брендом и не защищены законом о брендах и их можно использовать всем без ограничений.

Coverbild / Изображение на обложке предоставлено: www.ingimage.com

Verlag / Издатель:

Palmarium Academic Publishing

ist ein Imprint der / является торговой маркой

OmniScriptum GmbH & Co. KG

Heinrich-Böcking-Str. 6-8, 66121 Saarbrücken, Deutschland / Германия

Email / электронная почта: info@palmarium-publishing.ru

Herstellung: siehe letzte Seite /

Напечатано: см. последнюю страницу

ISBN: 978-3-659-60250-4

Copyright / АВТОРСКОЕ ПРАВО © 2015 OmniScriptum GmbH & Co. KG

Alle Rechte vorbehalten. / Все права защищены. Saarbrücken 2015

СОДЕРЖАНИЕ

	ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава I	БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ПОЛИФЕНОЛЫ И МЕТОДЫ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ	7
1.1.	Роль биологически активных веществ в жизнедеятельности человека и производстве пищевых продуктов.....	7
1.2.	Классификация и структура исследуемых фенольных соединений.....	11
1.3	Методы определения фенолов и полифенолов.....	17
1.3.1.	Хроматографические методы определения.....	18
1.3.2.	Электрохимические методы определения.....	24
1.3.3.	Спектроскопические методы определения.....	27
1.4.	Тест-методы анализа.....	30
1.4.1.	Сорбенты, применяемые в тест-методах анализа.....	32
1.4.2.	Применение метода твердофазной спектрометрии при определении органических соединений.....	38
Глава II	СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИС- ТИКИ ФЛАВОНОИДОВ И ИХ КОМПЛЕКСОВ В РАСТВОРЕ И В ФАЗЕ СОРБЕНТА.....	43
2.1.	Оптические характеристики флавоноидов и их комплексов в растворе.....	43
2.2.	Оптимальные условия сорбции комплексов иттрия (III) и скандия (III) с флавоноидами.....	56
2.3.	Влияние растворителей, поверхностно-активных веществ и донорно-активных добавок на интенсивность люминесценции сорбатов комплексов.....	64

2.4.	Определение статической обменной емкости, степени сорбции комплексов кверцетина и морина, изотермы сорбции.....	75
Глава III	СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСОВ Y(III) С ХЛОРОГЕНОВОЙ КИСЛОТОЙ И Tb(III) С ПРОПИЛГАЛЛАТОМ.....	79
3.1	Спектральные характеристики реагентов.....	79
3.2.	Выбор оптимальных условий сорбции комплексов иттрия (III) и тербия (III) с полифенолами.....	83
3.3.	Влияние растворителей, поверхностно-активных веществ и донорно-активных добавок на интенсивность люминесценции сорбатов комплексов.....	92
3.4.	Определение статической обменной емкости, степени сорбции хлорогеновой кислоты и пропилгаллата.....	100
Глава IV	ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНОВ Sc (III) И Tb (III) С ПОЛИФЕНОЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ.....	101
4.1.	Изучение люминесцентных свойств сорбатов комплексов ионов Tb (III) с галловой кислотой.....	104
4.2.	Изучение взаимодействия катехинов с ионами скандия (III).....	109
4.2.1.	Выбор оптимальных условий сорбции комплексов скандия (III) с катехинами.....	113
Глава V	ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НОВЫХ АНАЛИТИЧЕСКИХ ФОРМ ДЛЯ ТВЕРДОФАЗНОГО ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ...	123

5.1.	Определение флавоноидов в растительном сырье и фармацевтических репаратах.....	123
5.1.1.	Определения кверцетина в растительном сырье.....	124
5.1.2.	Определения кверцетина в фармацевтических препаратах.....	127
5.1.3.	Определения рутина в растительном сырье.....	130
5.1.4.	Определения рутина в фармацевтических препаратах.....	132
5.1.5.	Определение морина в растительном сырье.....	135
5.2.	Определение производных фенолкарбоновых кислот (пропилгаллата и хлорогеновой кислоты).....	137
5.2.1.	Определение пропилгаллата в пищевых и косметических маслах.....	137
5.2.2.	Определение хлорогеновой кислоты (ХК) в зернах кофе.....	139
5.3.	Определение катехинов в чае.....	143
5.4.	Определение суммы полифенольных соединений в лекарственном растительном сырье.....	147
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	150
	ЛИТЕРАТУРА.....	155

микропористых адсорбентов при сорбции красителей, в этом случае происходит увеличение поверхности адсорбента пропорционально количеству сорбированного вещества. Разброс точек на изотерме сорбции комплекса кверцетина может быть объяснен отличием в строении и механизме адсорбции на поверхности силикагеля.

Глава III

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ

ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСОВ Y(III) С ХЛОРОГЕНОВОЙ КИСЛОТОЙ И Tb(III) С ПРОПИЛГАЛЛАТОМ

Как отмечалось в обзоре литературы, полифенольные кислоты и их производные являются эффективными антиоксидантами, благодаря чему определяют лечебные свойства растительного сырья или применяются в качестве консервантов в различных пищевых продуктах. К соединениям этого ряда относятся хлорогеновая кислота, в больших количествах содержащаяся в зернах кофе и определяющая его качество, а также пропиловый эфир галловой кислоты (пропилгаллат), применяющийся в качестве консерванта в пищевой промышленности.

Ввиду большого интереса к природным и синтетическим антиоксидантам, разработка простых и экспрессных методик их определения является весьма актуальной.

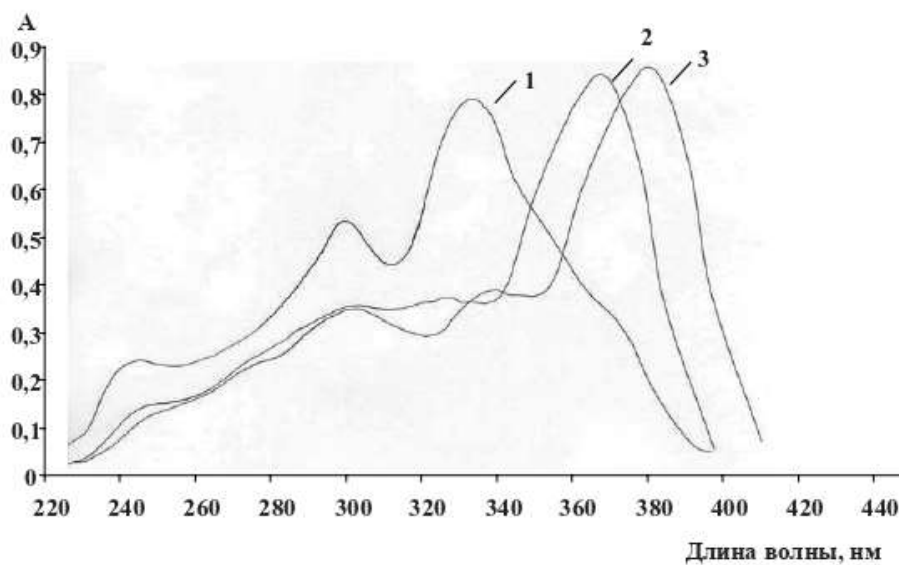
3.1. Спектральные характеристики реагентов

Спектр поглощения этанольного раствора хлорогеновой кислоты (ХК) характеризуется наличием нескольких характерных полос в УФ-

области. Первая полоса поглощения $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода при $\lambda = 243$ нм связана с поглощением ультрафиолетового света остатком 3,4 – диоксикоричной кислоты, $n \rightarrow \pi^*$ перехода при $\lambda = 300$ нм и 335 нм – стереоизомера хинной кислоты (рис. 3.1.а). В спектре поглощения (рис. 3.1.б) водного раствора пропилгаллата (ПГ) имеется одна полоса $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода с максимумом при $\lambda = 270$ нм. Молярные коэффициенты поглощения указанных лигандов довольно высоки и составляют $8,0 \cdot 10^4$ и $2,35 \cdot 10^4$ л/см·моль для хлорогеновой кислоты и пропилгаллата соответственно (табл. 3.1), что указывает на эффективное поглощение ими световой энергии. Этанольные растворы хлорогеновой кислоты и пропилгаллата при облучении УФ-светом ртутной лампы ($\lambda_{\text{возб.}} = 365$ нм) проявляют люминесцентные свойства, но интенсивность их люминесценции невелика. Как отмечалось ранее $I_{\text{люм.}}$ лиганда в некоторых случаях может возрастать при комплексообразовании с ионами металлов, не имеющих собственного поглощения в видимой области спектра. В связи с этим было рассмотрено влияние на $I_{\text{люм.}}$ лигандов ионов иттрия (III), лантана (III), скандия (III), а также рассмотрена возможность сенсibilизации люминесценции ионов европия (III) и тербия (III) исследуемыми лигандами.

При этом было установлено, что при комплексообразовании Y(III) с хлорогеновой кислотой $I_{\text{люм.}}$ последней значительно возрастает, в случае пропилгаллата при комплексообразовании наблюдается сенсibilизированная люминесценция ионов Tb(III). При комплексообразовании спектры поглощения лигандов претерпевают значительные изменения, так полоса поглощения хлорогеновой кислоты в комплексе с Y(III) сдвигается в видимую область на 35 нм, максимум поглощения составляет $\lambda_{\text{макс.}} = 370$ нм (рис. 3.1).

а).



б).

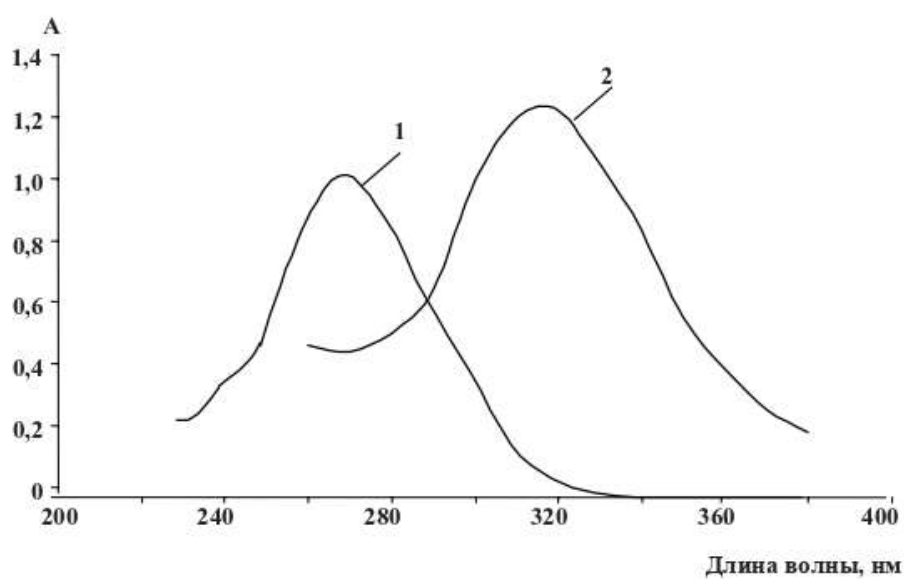
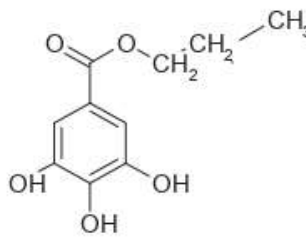
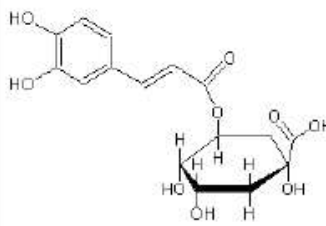


Рис. 3.1. Спектры поглощения растворов: а). 1 - хлорогеновой кислоты, 2 – комплекса хлорогеновой кислоты с $Y(III)$, 3 - комплекса хлорогеновой кислоты с $Y(III)$ в присутствии ТОФО; б). 1- пропилогаллата, 2 - комплекса пропилогаллата с $Tb(III)$; $C_{Me} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{лиг} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Таблица 3.1.

Оптические характеристики хлорогеновой кислоты,
 пропилгаллата и их комплексов (*) с ионами Y (III) и Tb (III)
 ($C(\text{Me}) = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_L = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л)

№	Лиганд	λ , нм поглощения	$\epsilon, 10^4$; л/см·моль	λ^* , нм поглощения	$\lambda_{\text{изл.}}$ нм	$\lambda^*_{\text{изл.}}$ нм
1	Пропилгаллат 	270	8,00	320	372	545
2	Хлорогеновая кислота 	243 300 335	2,35	340 370	508	515

Аналогичные изменения наблюдаются и в спектре поглощения пропилгаллата при комплексообразовании с ионами Tb(III). Полоса поглощения комплекса батохромно смещается на 50 нм и ее максимум составляет 320 нм (рис. 3.1). Батохромное смещение максимумов спектров поглощения лигандов может служить подтверждением комплексообразования полифенолов с ионами Y(III) и Tb(III).

Характерные изменения при комплексообразовании наблюдаются и в спектрах люминесценции. Спектр люминесценции комплекса Y(III) с хлорогеновой кислотой имеет максимум с $\lambda_{\text{изл.}}=515$ нм и увеличен в 4 раза по сравнению со спектром люминесценции лиганда. Интенсивная люминесценция ионов Tb(III) в комплексе с пропилгаллатом обусловлена внутримолекулярным переносом энергии возбуждения от молекул лиганда на ион лантанида. Триpletный уровень пропилгаллата, рассчитанный из спектров фосфоресценции его комплекса с иттрием при 77°K, составляет 21300 см⁻¹, что превышает энергию уровня возбужденного состояния ионов Tb(III) 20500 см⁻¹ и обуславливает внутримолекулярную передачу энергии возбуждения от лиганда на энергетический уровень иона Tb(III).

3.2. Выбор оптимальных условий сорбции комплексов иттрия (III) и тербия (III) с полифенолами

Установлено, что $I_{\text{люм.}}$ комплексов Y(III) с хлорогеновой кислотой и Tb(III) с пропилгаллатом значительно возрастает на сорбентах. В связи с этим была изучена $I_{\text{люм.}}$ комплексов на сорбентах различной природы: фосфате алюминия, силикагелях, цеолитах, пенополиуретане и сорбентах декстранового типа - сефадексах. Полученные результаты представлены в таблице 3.2.

Как видно из таблицы, наибольшая $I_{\text{люм.}}$ комплекса Y(III) с хлорогеновой кислотой обнаруживается на фосфате алюминия, для комплекса Tb(III) с пропилгаллатом – на сефадексе G-150. Эти сорбенты были выбраны для дальнейших исследований.

Люминесценция не обнаруживается на пенополиуретане и едва заметное излучение наблюдается на цеолитах.

Таблица 3.2.

Интенсивность люминесценции сорбатов комплексов полифенолов на различных сорбентах

Комплекс	Интенсивность люминесценции комплекса, отн.ед.					
	Фосфат алюми- ния	Силика- гель 100/160	Силика- гель 100/400	Sepha- dex G-50	Sepha- dex G-75	Sephade x G-150
Хлороге- новая кислота– Y(III)	100	15	8	0	12	25
Пропил- галлат– Tb(III)	11	3	4	20	55	100

Поскольку $I_{\text{люм.}}$ рассматриваемых лигандов возрастает при комплексообразовании с ионами некоторых металлов в растворе, было изучено влияние ряда элементов III группы (Sc, Y, La, Gd, Al) и Zn на $I_{\text{люм.}}$ хлорогеновой кислоты и пропилгаллата на твердой фазе. Кроме того, изучена $I_{\text{люм.}}$ ионов Tb(III) и Eu(III) в сорбатах комплексов.

Как видно из таблицы 3.3, наибольшую $I_{\text{люм.}}$ на твердой фазе обнаруживают комплексы хлорогеновой кислоты с Y (III), Sc(III) и

Eu(III). Высокая $I_{\text{люм.}}$ Tb(III) наблюдается в сорбате комплекса с пропилгаллатом.

Таблица 3.3.

$I_{\text{люм.}}$ полифенолов в фазе сорбента в присутствии ионов различных металлов

Металл-комплекс образователь, $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л Полифенол	$I_{\text{люм.}}$ в присутствии Me, отн.ед.								
	в отс. Me	Y	Sc	La	Tb*	Eu*	Gd	Zn	Al
Хлорогеновая кислота	2	138	94	60	66	74	15	5	3
Пропилгаллат	0	37	12	2	280	15	6	3	1

* для Tb и Eu – $\lambda_{\text{изл.}}$ = 545 нм и 612 нм соответственно.

Значительные изменения происходят в спектрах возбуждения комплексов (рис. 3.2). Спектр возбуждения пропилгаллата на твердой фазе имеет максимум при $\lambda_{\text{возб.}}$ = 315 нм, и при комплексообразовании с ионами тербия (III) спектр возбуждения возрастает по интенсивности в 6,2 раза, максимум спектра смещается в область коротких длин волн и составляет $\lambda_{\text{возб.}}$ = 300 нм. Спектр возбуждения хлорогеновой кислоты при комплексообразовании возрастает по интенсивности, но максимум возбуждения не смещается и составляет 367 нм (рис. 3.3).

Спектр люминесценции сорбата комплекса Tb(III) с пропилгаллатом имеет тот же максимум ($\lambda_{\text{изл.}}$ = 545 нм), что и в

растворе, интенсивность люминесценции сорбата усиливается в 5,5 раз.

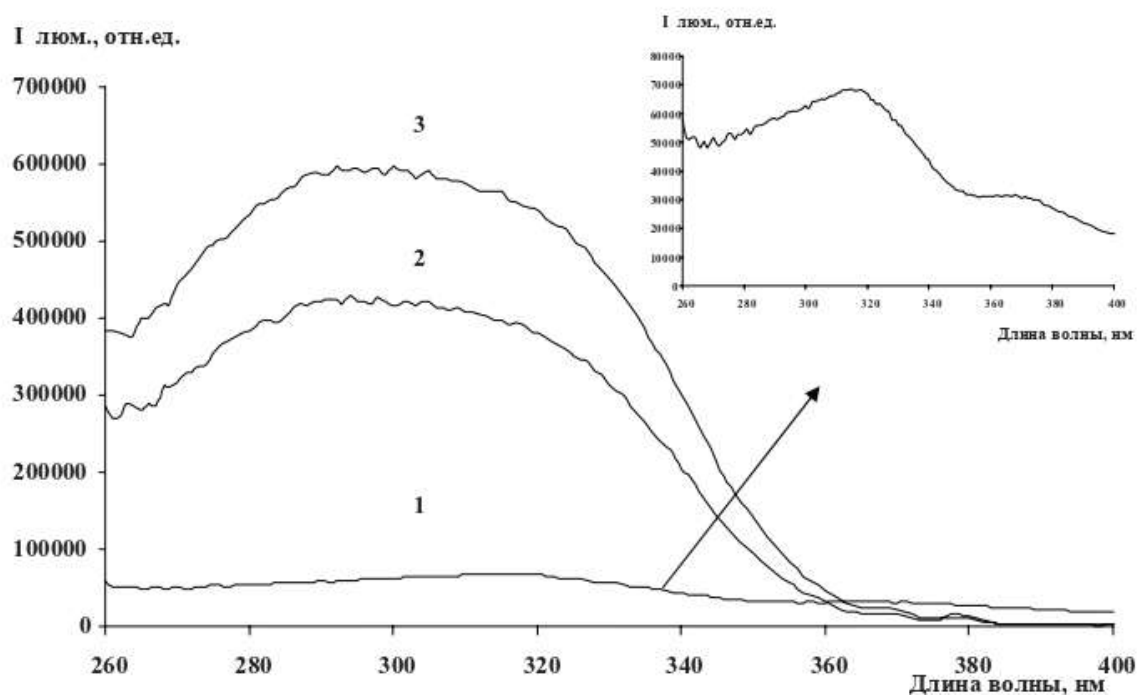


Рис. 3.2. Спектры возбуждения сорбатов комплексов пропилгаллата (1), ПГ с тербием (III) (2), ПГ с тербием (III) и β -циклодекстрином (3), сорбент - Sephadex G-150; $C_{\text{ПГ}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{\text{Тб}} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Спектр люминесценции хлорогеновой кислоты на сорбенте имеет тот же максимум, что и в растворе $\lambda_{\text{изл.}} = 508$ нм, в присутствии иттрия максимум люминесценции сдвинут на 7 нм в сторону длинных волн и составляет 515 нм (рис. 3.5).

Сорбция комплексов с выбранными сорбентами проходит в интервале pH 3,5-7,5. Комплексообразование хлорогеновой кислоты с ионами Y(III) на поверхности фосфата алюминия проходит в нейтральной среде при pH 5,8-6,2 (рис. 3.6). В качестве буфера в дальнейшем использовали 4%-ный раствор уротропина, подкисленный соляной кислотой до нужного значения pH.

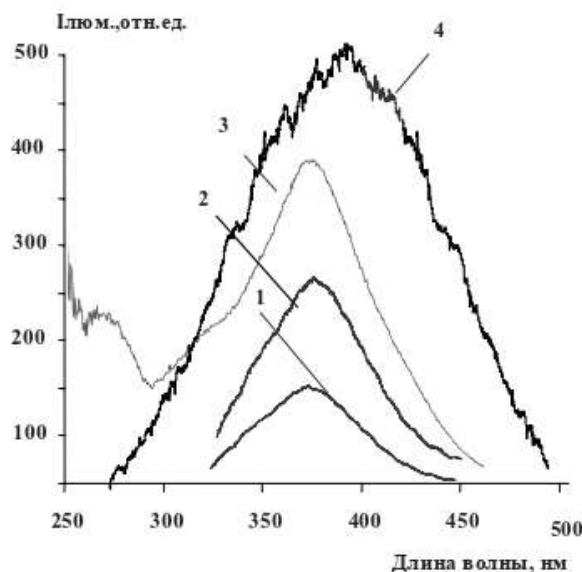


Рис. 3.3. Спектры возбуждения сорбатов хлорогеновой кислоты (1), комплексов хлорогеновой кислоты с ионами Y(III) (2), хлорогеновой кислоты с ионами Y(III) и ТОФО (3), хлорогеновой кислоты с ионами Y(III), ТОФО и Тритон X-100 (4) на фосфате алюминия; $C_{\text{ХК}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_Y = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Сорбция пропилгаллата из водных растворов сорбентом Sephadex G-150, иммобилизованным ионами Tb(III), проходит при более низких значениях pH 4-5. Для создания необходимого pH применяли ацетатный буферный раствор с pH 4,5.

Интенсивность люминесценции сорбатов зависит от количества Y(III) и Tb(III) в фазе сорбента. Максимальная $I_{\text{люм.}}$ сорбата комплекса иттрия (III) с хлорогеновой кислотой наблюдается в интервале концентраций $(0,5 \div 1,0) \cdot 10^{-2}$ моль/л Y(III), комплекса тербия (III) с ПГ – $(0,4 \div 0,7) \cdot 10^{-2}$ моль/л Tb(III) (рис. 3.7).

Для рассматриваемых комплексов следует отметить уменьшение $I_{\text{люм.}}$ сорбатов при больших избытках ионов Me в растворе ($> 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л), что может быть связано с процессами безызлучательной дезактивации излучения вследствие концентрационного тушения.

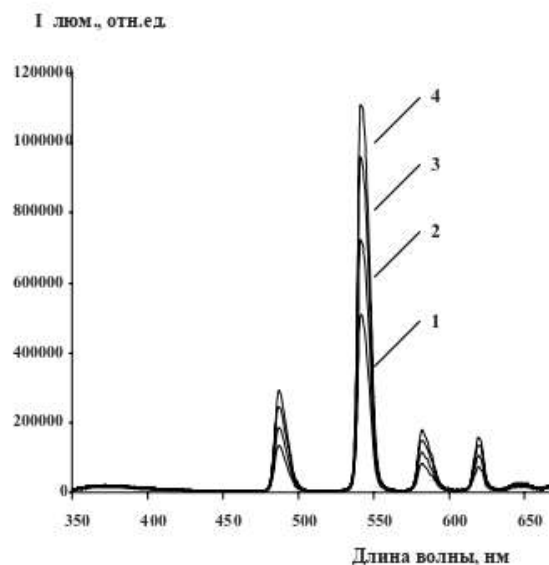


Рис. 3.4. Спектры люминесценции сорбатов комплексов ПГ с тербием (III) (1), ПГ с тербием (III) и β -циклодекстрином ($1 \cdot 10^{-3}$) (2), β -циклодекстрином ($5 \cdot 10^{-3}$) (3), β -циклодекстрином ($1 \cdot 10^{-2}$) (4); $C_{\text{ПГ}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{\text{Тб}} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

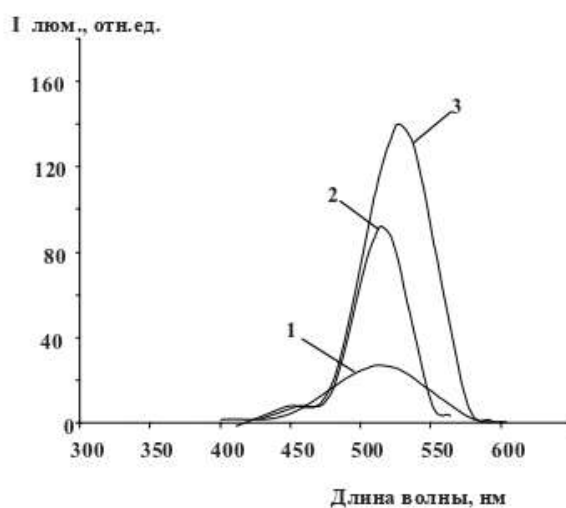


Рис. 3.5. Спектры люминесценции сорбата полифенолов хлорогеновой кислоты (1), комплекса хлорогеновой кислоты с Y (III) (2); комплекса хлорогеновой кислоты с Y (III) и ТОФО (3); $C_{\text{ХК}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_Y = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

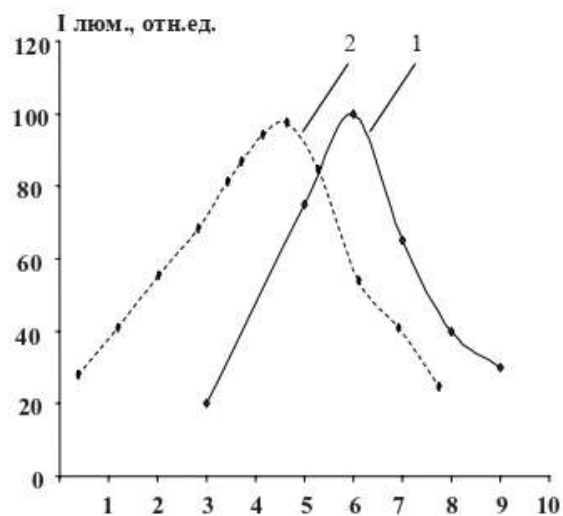


Рис. 3.6. Зависимость $I_{\text{люм.}}$ сорбатов комплексов $Y(III)$ с хлорогеновой кислотой (1), $Tb(III)$ с пропилгаллатом (2) от pH раствора, из которого ведется сорбция; $C_L=5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{Y(III)}=C_{Tb(III)}=5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

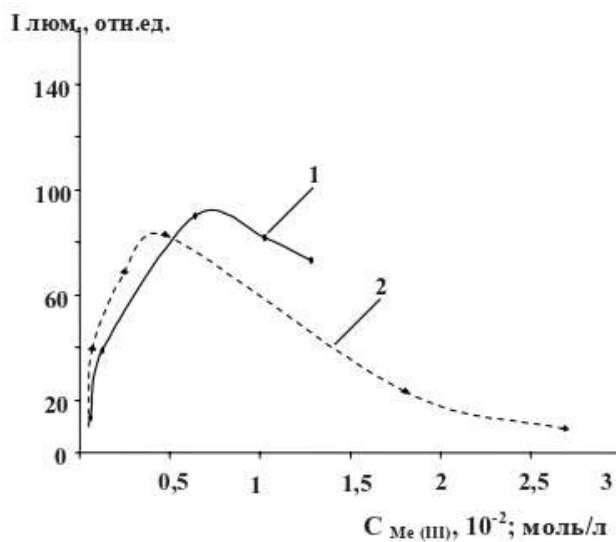


Рис. 3.7. Зависимость $I_{\text{люм.}}$ сорбатов комплексов $Tb(III)$ с ПГ (1) и $Y(III)$ с ХК (2) от количества $Me(III)$; $C_L=5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{Me(III)}=(0,1 - 3) \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Исследование кинетики сорбции полифенолов из растворов показало, что максимальная $I_{\text{люм.}}$ сорбатов достигается за 5-7 минут (рис. 3.8) встряхивания. При более длительном встряхивании $I_{\text{люм.}}$ комплексов на сорбентах остается практически неизменной.

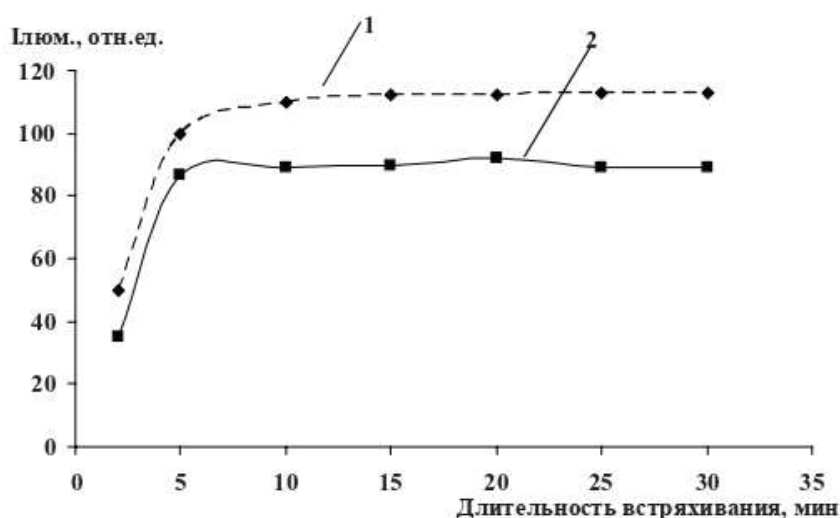


Рис. 3.8. Зависимость $I_{\text{люм}}$ сорбатов комплексов Y (III) с ХК (1), и Tb (III) с ПГ (2) от длительности встряхивания; $C_L=5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{Y(III)}=C_{Tb(III)}=5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Интенсивность люминесценции сорбатов зависит от количества сорбента, температуры и времени высушивания сорбента. Экспериментально выбрана масса 100 мг Sephadex G-150 при сорбции комплекса Tb(III) с пропилогаллатом (рис. 3.9), для комплекса Y(III) с хлорогеновой кислотой оптимальная масса фосфата алюминия составляет 60 мг (рис. 3.9).

Интенсивность люминесценции сорбатов зависит от температуры и времени высушивания сорбентов (рис. 3.10).

Для сорбатов комплекса Y(III) с хлорогеновой кислотой на фосфате алюминия время высушивания составляет 45 мин при температуре 100°C, для комплексов пропилгаллата с Tb (III) на Sephadex G-150 – 60 мин. при температуре 100°C.

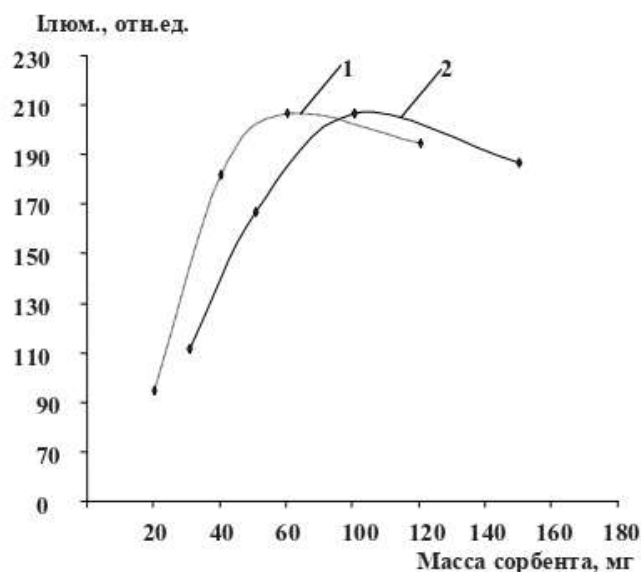


Рис. 3.9. Влияние количества сорбента на $I_{\text{люм}}$ сорбатов комплексов ХК с Y(III) (1) и ПГ с Tb(III) (2); $C_L = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{Y(III)} = C_{Tb(III)} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Сорбаты комплексов хлорогеновой кислоты на фосфате алюминия и пропилгаллата на Sephadex не изменяют $I_{\text{люм}}$ в течение нескольких месяцев. Установлено, что интенсивность люминесценции исследуемых сорбатов остается постоянной в течение 20 минут облучения УФ-светом, что свидетельствует об их фотостабильности.

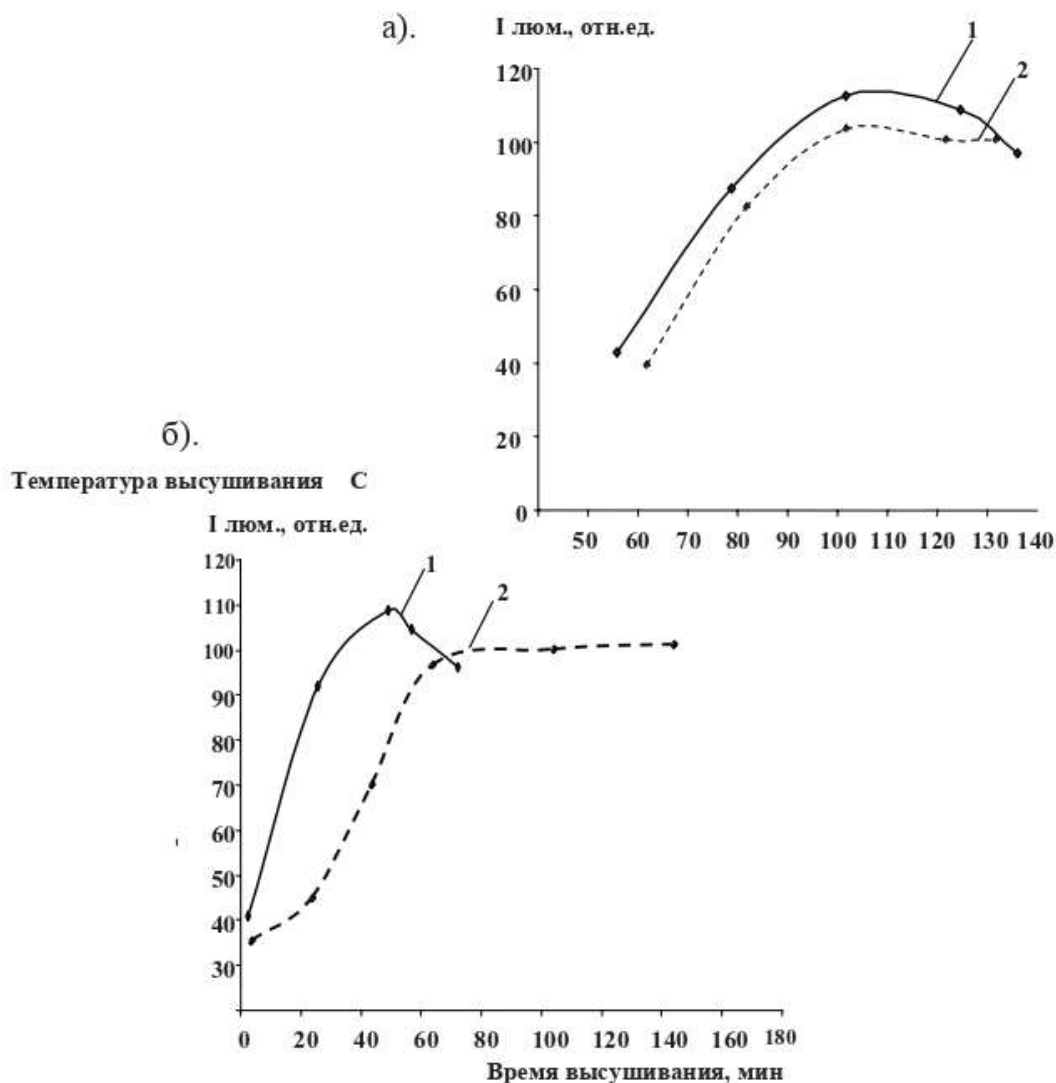


Рис. 3.10. Зависимость $I_{\text{люм.}}$ сорбатов комплексов: 1 – Y (III) с ХК, 2 – Tb (III) с ПГ от температуры (а) и времени высушивания (б);
 $C_L = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{Y(III)} = C_{Tb(III)} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

3.3. Влияние растворителей, поверхностно-активных веществ и донорно-активных добавок на интенсивность люминесценции сорбатов комплексов

Интенсивность люминесценции сорбатов комплексов Y (III) с хлорогеновой кислотой и Tb(III) с пропилгаллатом также как и сорбция флавоноидов зависит от рода растворителей с различными донорно-акцепторными свойствами, из которых проводится сорбция (таблица 3.3) (содержание растворителя - 80 % об.). Однако зависимость $I_{\text{люм}}$ сорбатов от диэлектрической проницаемости растворителя не наблюдается.

Таблица 3.3

Влияние растворителей на интенсивность люминесценции сорбатов
комплексов полифенолов

Растворитель	$\epsilon_{\text{ДП}}$	$I_{\text{люм. сорбата комплекса, \%}}$	
		Y(III)-хлорогеновая кислота (фосфат алюминия)	Tb(III)- пропилгаллат (Sephadex G-150)
Вода	80	35	100
Диметил- сульфоксид	48,9	12	12
Ацетонитрил	37,5	27	45
Диметил- формамид	36,7	15	70
Метанол	32,6	89	37
Этанол	24,3	100	30
Ацетон	20,7	75	7
Пропанол	18	80	10
Этилацетат	6,0	90	38
Диоксан	2,2	25	40

Как видно из таблицы, интенсивность люминесценции сорбата комплекса хлорогеновой кислоты с ионами иттрия (III) на фосфате алюминия также, как и в случае кверцетина максимальна при сорбции из этанольных, пропанольных, метанольных растворов, а также содержащих этилацетат. Наблюдаемое явление, очевидно, также обусловлено дегидратацией комплекса и его сольватацией органическими растворителями.

Для сорбата комплекса пропилгаллата - это водные растворы, при сорбции из которых наблюдается максимальная интенсивность

люминесценции. Так же как и в случае комплексов морина и рутина наблюдаемый в данном случае эффект, очевидно, связан с механизмом сорбции на сорбентах декстранового типа, для которых в присутствии растворителей различной природы уменьшается набухаемость, что влияет на степень сорбции комплексов.

Поверхностно-активные вещества практически во всех случаях уменьшают интенсивность люминесценции сорбата комплекса пропилгаллата с ионами тербия (III) (рис. 3.11). В случае хлорогеновой кислоты $I_{\text{люм.}}$ сорбата возрастает при сорбции в присутствии Тритон X-100 в 2,5 раза и лаурилсульфата натрия - в 2 раза. В присутствии катионных и других анионных ПАВ $I_{\text{люм.}}$ сорбата комплекса хлорогеновой кислоты практически не изменяется.

Уменьшение $I_{\text{люм.}}$ сорбатов комплексов с ПГ, полученных из растворов в присутствии ПАВ может быть связано с солюбилизацией комплексов в растворе и уменьшением за счет этого степени их сорбции. Также уменьшение $I_{\text{люм.}}$ связано со спецификой сорбции на сорбентах декстранового типа Sephadex. В результате взаимодействия с ПАВ образуются молекулы, размер которых не позволяет проникать в полость набухшего геля (сорбента).

Наблюдаемое увеличение $I_{\text{люм.}}$ сорбата комплекса хлорогеновой кислоты в присутствии Тритон X-100 может быть обусловлено увеличением жесткости люминесцентных центров под влиянием предмицелл и мицелл неионогенного ПАВ, а также гидрофобизацией и дегидратацией комплекса, что способствует снижению безызлучательных потерь энергии возбуждения за счет ОН-связей молекул воды. Увеличение $I_{\text{люм.}}$ сорбата в присутствии лаурилсульфата натрия может быть связано с вхождением молекулы АПАВ во внутреннюю сферу комплекса в качестве второго лиганда.

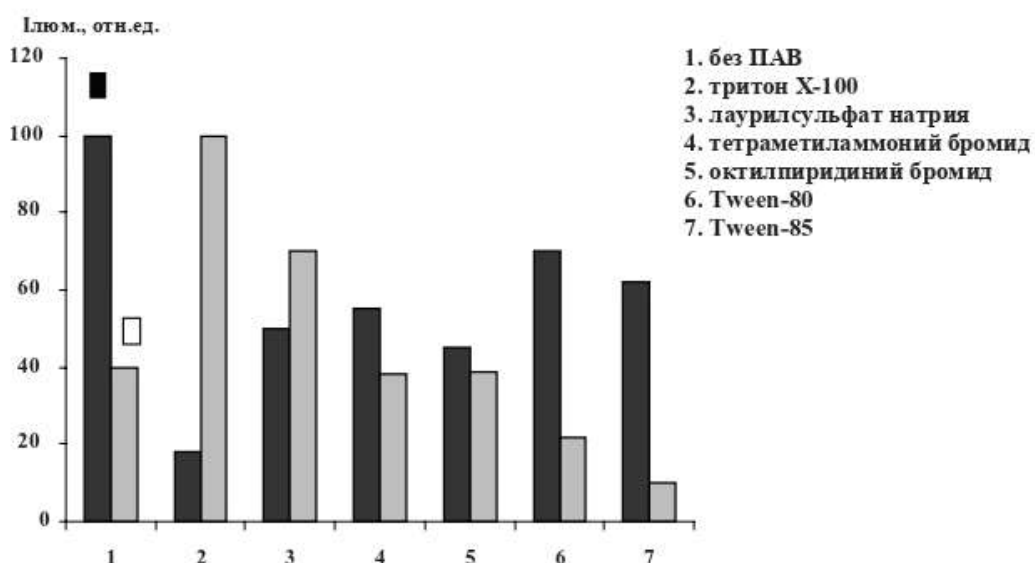


Рис. 3.11. Зависимость интенсивности люминесценции сорбатов комплексов Tb (III) с ПГ (■) на Sephadex G-75 и Y (III) с ХК (□) на фосфате алюминия от ПАВ; $C_{\text{ПАВ}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{\text{тритон X-100}} = 0,05\%$, $C_{\text{Tween-80, Tween-85}} = 0,05\%$, $C_L = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{Y(III)} = C_{Tb(III)} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Из донорно-активных веществ изучено влияние на $I_{\text{люм.}}$ сорбатов триоктилфосфиноксида (ТОФО), 1,10-фенантролина (Фен.), антипирина (Ант.), диантипирилметана (ДАПМ), а также бычьего сывороточного альбумина (БСА) и β -циклодекстрина (ЦД). Как следует из рис. 3.12 триоктилфосфиноксид увеличивает $I_{\text{люм.}}$ сорбата комплекса Y(III) с хлорогеновой кислотой в 4 раза при сорбции из этанольной среды.

Можно предположить, что в данном случае в фазе сорбента образуется разнолигандный комплекс Y(III)-хлорогеновая кислота-ТОФО. Очевидно, молекулы ТОФО входят во внутреннюю координационную сферу центрального иона – иттрия и вытесняют гидрофильный хлорид-ион, за счет чего возрастает $I_{\text{люм.}}$

Свидетельством этого является изменение спектров поглощения растворов и люминесценции сорбата в присутствии ТОФО (рис. 3.1 и 3.5).

Спектр поглощения комплекса в присутствии ТОФО bathochromно сдвигается на 15 нм и максимум поглощения составляет 385 нм (рис. 3.1). Спектр люминесценции комплекса значительно возрастает по интенсивности и уширяется. Максимум люминесценции при этом смещается в сторону длинных волн и составляет $\lambda_{изл.} = 518$ нм.

Значительные изменения при присоединении молекулы ТОФО наблюдаются и в спектре возбуждения. Спектр возбуждения тройного комплекса значительно уширяется, возрастает по интенсивности и появляется новый максимум при 269 нм (рис. 3.3). Неионное ПАВ Тритон X-100 вызывает смещение полосы возбуждения на 22 нм и максимум полосы возбуждения составляет 399 нм (рис. 3.3). Максимальная $I_{люм.}$ сорбата наблюдается при концентрации ТОФО $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Интенсивность люминесценции сорбата пропилгаллата увеличивается в 1,8 раза в присутствии 1,10-фенантролина и в 2 раза – β -циклодекстрина. Можно предположить, что так же как и в случае дигидроксифенолов различной природы [232], комплексов ланатанидов с фенантролином [119] и метациклином [233], молекула пропилгаллата находится в полости β -циклодекстрина, образуя соединения включения типа «гость-хозяин». Особенностью пропилгаллата является его гидрофобная (ароматическая) центральная часть, содержащая на краях молекулы гидрофильные гидроксильные группы. Молекулы циклодекстрина гидрофобны внутри и гидрофильны по «краям», что способствует образованию прочных комплексов включения с пропилгаллатом, в котором последний

выступает в качестве «гостя». Вытеснение молекул воды из внутренней сферы комплекса способствует уменьшению безызлучательных потерь энергии возбуждения и соответственно увеличению интенсивности люминесценции.

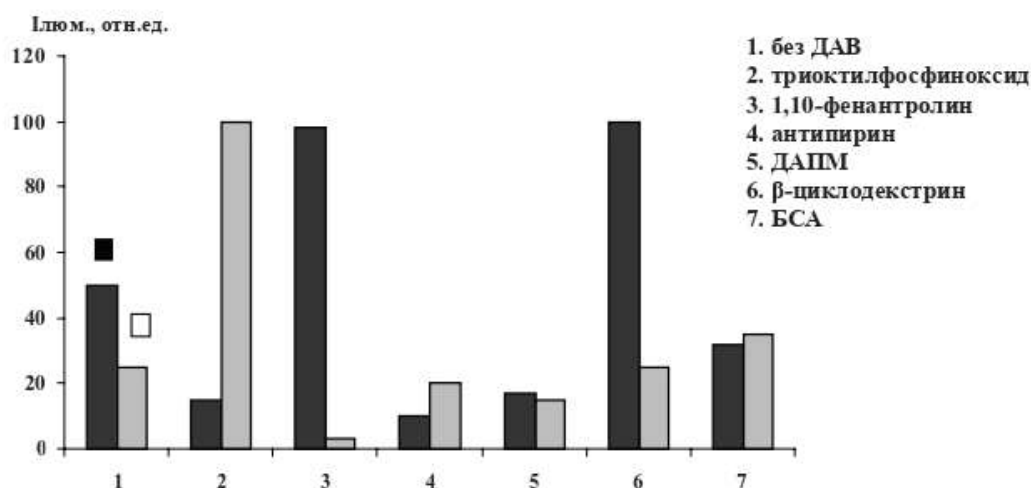


Рис. 3.12. Зависимость интенсивности люминесценции сорбатов комплексов Tb (III) с ПГ (■) на Sephadex G-75 и Y (III) с ХК (□) на фосфате алюминия от ДАВ; $C_{\text{ДАВ}}=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{1,10\text{-фен.}}=1$ мг/мл, $C_{\text{антипирин}}=C_{\text{ДАПМ}}=1\%$, $C_{\text{BSA}}=1$ мг/мл, $C_L=5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{Y(III)}=C_{Tb(III)}=5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Максимальная интенсивность люминесценции наблюдается в диапазоне концентраций β-циклодекстрина 1-5 мг/мл (рис. 3.13).

Изучение влияния количества полифенолов на интенсивность люминесценции сорбатов комплексов показало, что максимальная интенсивность люминесценции комплексов хлорогеновой кислоты с Y(III) и пропилгаллата с Tb(III) в фазе сорбента наблюдается в области концентраций $(0-60) \cdot 10^{-5}$ моль/л и $(0-50) \cdot 10^{-4}$ моль/л соответственно (рис. 3.14.). При дальнейшем увеличении

концентрации полифенола происходит концентрационное тушение люминесценции сорбатов комплексов.

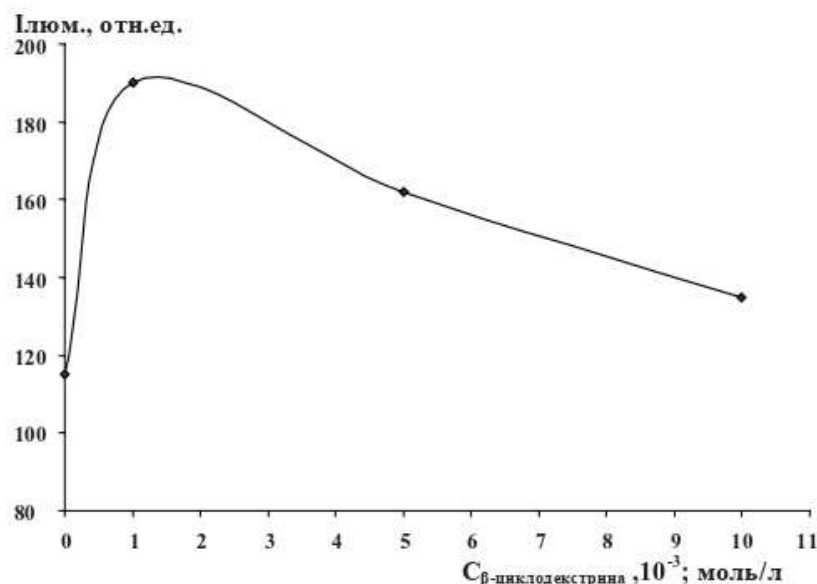


Рис. 3.13. Зависимость $I_{\text{люм.}}$ сорбата комплекса ПГ- Тб - β -циклодекстрина от количества β -циклодекстрина; $C_{\text{ПГ}} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{Тб(ПГ)}} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

С целью выяснения интервала концентраций полифенолов, в котором выполняется прямолинейная зависимость между их содержанием и $I_{\text{люм.}}$ сорбатов комплексов были построены градуировочные графики в оптимальных условиях комплексообразования и сорбции. Установлено, что линейная область зависимости интенсивности люминесценции сорбатов комплексов от концентрации хлорогеновой кислоты наблюдается в диапазоне концентраций 0,001-0,07 мг/мл, пропилгаллата – 0,08-3,0 мкг/мл. Интервал определяемых концентраций является достаточным для определения полифенолов в растительном сырье и пищевых продуктах.

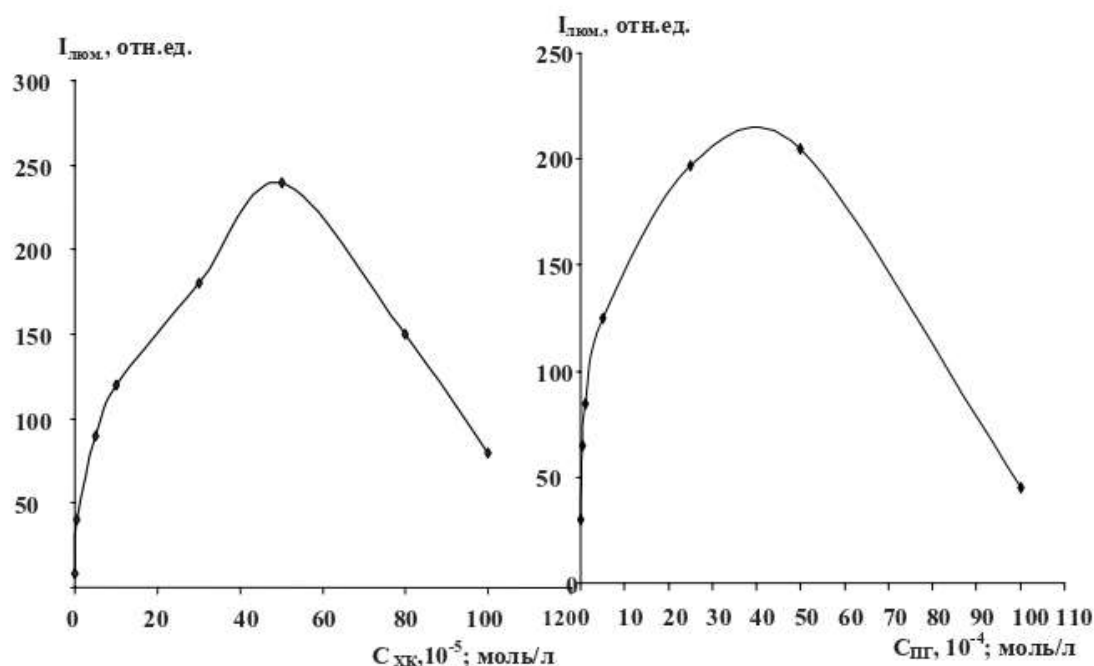


Рис. 3.14. Зависимость интенсивности люминесценции сорбатов комплексов Y(III) с ХК (1) и Tb (III) с ПГ (2) от количества лиганда; $C_{\text{Me(III)}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

С использованием метода ограниченного логарифмирования в оптимальных условиях сорбции установлены соотношения компонентов в образующихся сорбатах, которое для комплексов Y : хлорогеновая кислота и Tb : пропилгаллат составляет 1:1 (рис. 3.15). В присутствии β -циклодекстрина образуются комплексы включения с соотношением компонентов Tb : пропилгаллат : β -циклодекстрин = 1:1:1. Такое же соотношение компонентов найдено в комплексе Y : хлорогеновая кислота : ТОФО.

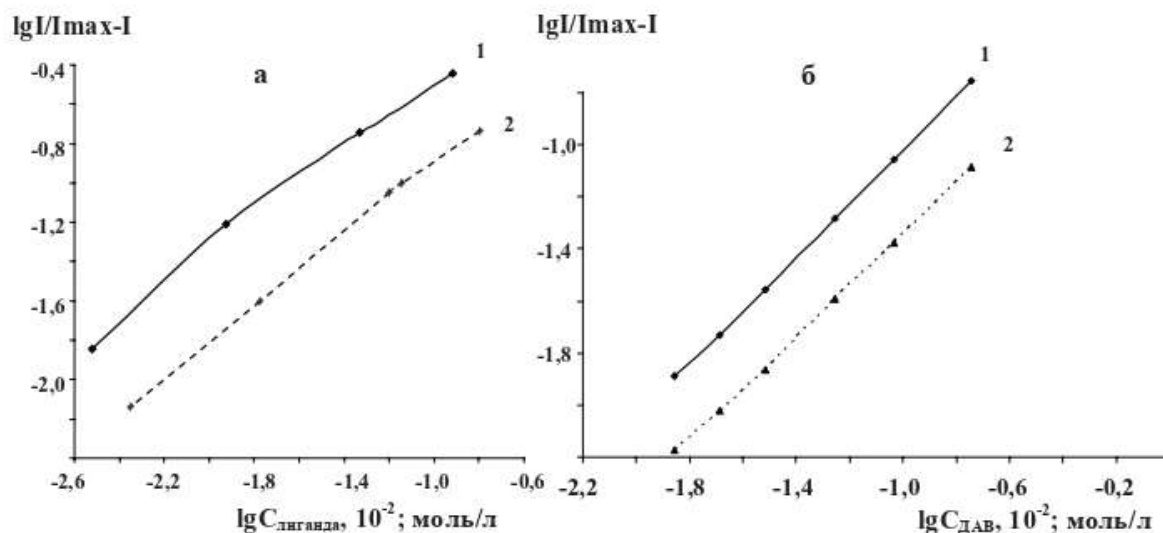


Рис. 3.15 Определение соотношения компонентов комплексов а). Y : ХК на фосфате алюминия (1), Tb : ПГ на Sephadex G-150 (2); б). Y : ХК : ТОФО на фосфате алюминия (1), Tb : ПГ : β -циклодекстрин на Sephadex G-150 (2) методом ограниченного логарифмирования.

3.4. Определение статической обменной емкости, степени сорбции хлорогеновой кислоты и пропилгаллата

Наибольшая $I_{\text{люм.}}$ сорбата комплекса хлорогеновой кислоты с ионами Y(III) наблюдается на фосфате алюминия и сорбата комплекса пропилгаллата с ионами Tb(III) - на Sephadex G-150. Для этих сорбентов были рассчитаны обменная емкость и степень сорбции полифенолов в оптимальных условиях сорбции (навеска сорбента 100 мг, $C_{Y(III)} = C_{Tb(III)} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C(\text{ХК}) = (1.5) \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C(\text{ПГ}) = (0.5-4) \cdot 10^{-3}$ моль/л).

Для определения сорбционной емкости сорбентов готовили серию растворов объемом 10 мл с pH=6,0 (ХК) и pH=4,5 (ПГ) и

переменной концентрацией полифенола. В растворы вносили по 0,1 г сорбента, модифицированного ионами Y(III) или Tb(III). Растворы перемешивали магнитной мешалкой до установления равновесия.

После проведения сорбции сорбент отфильтровывали и определяли равновесную концентрацию ХК (ПГ) в фильтрате спектрофотометрическим методом. Для этого измеряли собственное поглощение ХК в фильтрате при $\lambda_{\max}=335\text{нм}$ и ПГ - при $\lambda_{\max}=270\text{нм}$. Содержание полифенола определяли по градуировочному графику. Степень сорбции (в %) рассчитывали по формуле (см. раздел 3.4.).

Как видно из табл. 3.4 степень сорбции хлорогеновой кислоты на фосфате алюминия составляет 82%, для пропилгаллата на Sephadex G-150 –96%.

Таблица 3.4.

Степень сорбции и статическая обменная емкость исследованных систем

Система	Сорбент	Степень сорбции, %	Статическая обменная емкость сорбента, ммоль/г
ХК - Y(III)	Фосфат алюминия	82	8,2
ПГ - Tb(III)	Sephadex G-150	96	9,6

Глава IV

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНОВ Sc (III) И Tb (III) С ПОЛИФЕНОЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Как отмечалось в обзоре литературы, соединения фенольной и полифенольной природы проявляют свойства антиоксидантов,