

РАЗДЕЛ XIV. ХИМИЯ

Буржинская Т.Г., Дейнека В.И.

Об определении каротиноидов в плодах сладкого перца, *Capsicum annuum* L.*Белгородский государственный национальный исследовательский университет
(Россия, Белгород)*

doi: 10.18411/lj-06-2019-123

idsp: ljjournal-06-2019-123

Аннотация

Оценена эффективность использования параметра липофильности (miLogP) эфиров трех ксантофиллов (зеаксантина, капсантина и капсорубина) для прогнозирования удерживания в условиях обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии. Показано, что множества удерживания диэфиров зеаксантина, капсантина и капсорубина перекрываются, как предсказывает miLogP, но хроматографическое удерживание одностепенных диэфиров в эксперименте превышает предсказанное по miLogP, хотя удерживание диэфиров каждого из ксантофиллов зависит только от суммы числа атомов углерода в ацилирующих кислотах.

Ключевые слова: каротиноиды, miLogP, обращенно-фазовая ВЭЖХ, удерживание, строение вещества

Abstract

The efficiency of using the lipophilicity parameter (miLogP) of three xanthophyll esters (zeaxanthin, capsanthin and capsorubin) for predicting retention under reversed-phase high-efficiency liquid chromatography was evaluated. It is shown that the retention sets of zeaxanthin, capsanthin and capsorubin diesters overlap, as it predicts miLogP, but the chromatographic retention of the same type diethers in the experiment exceeds the predicted by miLogP, although the retention of diethers of each of xanthophylls depends only on the sum of the number of carbon atoms in acylating acids.

Key words: carotenoids, miLogP, reversed phase HPLC, retention, substance structure

Для повышения качества продуктов питания желательно использовать красители. Но дешевые синтетические красители из ряда азо-соединений или иные производные могут обладать негативным воздействием на организм вплоть до запрета на использование в ряде государств. Поэтому к числу современных тенденций в мировой науке можно отнести усилия по замене синтетических красителей на природные, не обладающие непредсказуемым действием. Среди таких красителей можно выделить водорастворимые антоцианы и бетацианины, а также жирорастворимые каротиноиды. Все эти вещества полезны для здоровья человека, поскольку кроме красящей функции они являются антиоксидантами, необходимость добавления которых в диету человека диктуется условиями существования урбанизированного общества.

Среди каротиноидов известен ряд соединений, представляющий ценность благодаря провитаминной А активности. Но в последнее время доказана важная роль в поддержании здоровья таких каротиноидов, как лютеин и зеаксантин, астаксантин, ликопин и др. При этом все каротиноиды обладают антиоксидантной активностью благодаря уникальному строению с высокой степенью ненасыщенности, и, как следствие, высокой реакционной способностью. При этом как полиеновые соединения с сопряженными двойными связями они обладают окраской с высокой интенсивностью, что является основанием для их использования в качестве красителей.

Каротиноиды синтезируются в основном в растениях, обеспечивая окраску (или внося вклад в окраску) листьям, цветкам, плодам и др. В качестве важных источников для выделения природных красителей могут рассматриваться плоды сладкого перца, *Capsicum annuum* L. Цепь биосинтеза каротиноидов в плодах может быть достаточно протяженной, рис.1, хотя биосинтез может завершаться на различных стадиях для плодов перца различных сортов, обеспечивая окраску от желтой до темно-красной.

Темно-красная окраска плодов *C. annuum* достигается при биосинтезе капсантина и капсорубина [1]. На самом деле эта схема и три ключевые каротиноида плодов сладкого перца, рис.1, должны быть дополнены этерификацией ксантофиллов с образованием моно и диэфиров с радикалами от лауриновой до пальмитиновой кислот [2]. Это существенно увеличивает число возможных компонентов на хроматограммах, записанных в условиях обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ), при ее использовании для определения компонентов получаемого из плодов красителя.

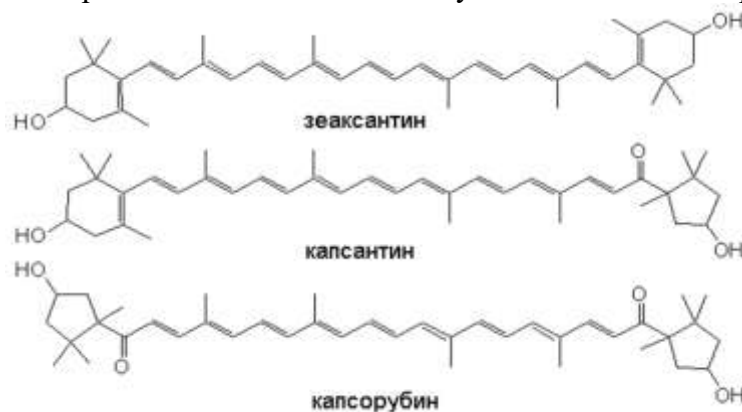


Рис.1 Три ксантофилла из схемы биосинтеза каротиноидов в плодах *Capsicum annuum* L.

Известно, что в обращенно-фазовой ВЭЖХ в качестве параметра, предсказывающего удерживание веществ, широко используется параметр липофильности, выраженный в виде логарифма коэффициента распределения вещества в системе «октанол-1 – вода», получивший обозначение в мировой литературе как LogP. Однако при экспериментальном определении этого параметра возникают трудности, поэтому часто используют расчетное значение логарифма (CLogP), для которого разработано много различных компьютерных программ, включая коммерческие. Но, с другой стороны [3], для обращенно-фазовой ВЭЖХ найдена линейная корреляция между логарифмом фактора удерживания, $\lg k(i)$ и параметром липофильности компонента i :

$$\lg k(i) = a \cdot \text{CLogP} + b$$

Цель настоящей работы – сопоставление результатов разделения диэфиров ксантофиллов сладкого перца с параметрами липофильности, рассчитанными в пакете программ Molinspiration (miLogP), находящимся в свободном доступе для интерактивного расчета.

Результаты расчета miLogP для диэфиров зеаксантина, капсантина и капсорубина (от дилауратов до дипальмитатов) представлены в таблицах 1 – 3.

Таблица 1

Параметры липофильности (miLogP) диэфиров зеаксантина

Этерифицирующие кислоты	Лауриновая C12:0	Миристиновая C14:0	Пальмитиновая C16:0
Лауриновая C12:0	10.73	10.79	10.86
Миристиновая C14:0	10.79	10.86	10.91
Пальмитиновая C16	10.86	10.91	10.96

Таблица 2

Параметры липофильности (*miLogP*) диэфиров капсантина

Этерифицирующие кислоты	Лауриновая C12:0	Миристиновая C14:0	Пальмитиновая C16:0
Лауриновая C12:0	10.65	10.72	10.78
Миристиновая C14:0	10.72	10.78	10.84
Пальмитиновая C16	10.78	10.84	10.90

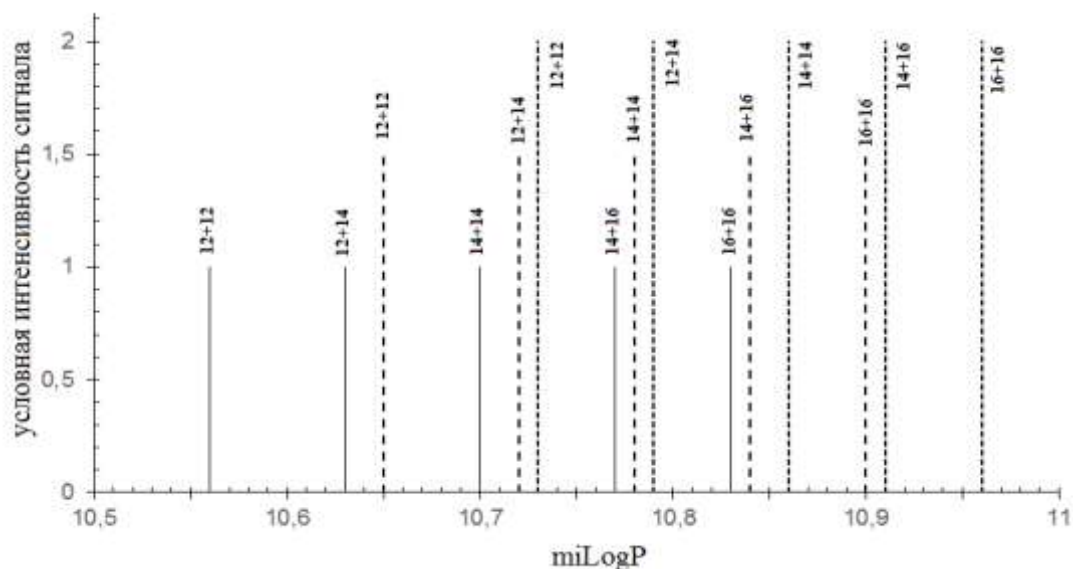
Таблица 3

Параметры липофильности (*miLogP*) диэфиров капсорубина

Этерифицирующие кислоты	Лауриновая C12:0	Миристиновая C14:0	Пальмитиновая C16:0
Лауриновая C12:0	10.56	10.63	10.70
Миристиновая C14:0	10.63	10.70	10.77
Пальмитиновая C16	10.70	10.77	10.83

Из полученных данных следует, что при добавлении двух метиленовых групп параметр липофильности возрастает на 0.06 – 0.07 логарифмических единиц. Это совпадает с закономерностями удерживания диэфиров ксантофиллов в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ, в которой логарифм фактора удерживания одинаково изменяется при аналогичном изменении строения вещества. Более того, это свойство используется для определения мертвого времени колонки.

При нанесении на один рисунок данных указанных таблиц получается сложная картина пересечения множеств пиков диэфиров ксантофиллов зеаксантина, капсантина и капсорубина, рисунок 2.

Рис. 2 Сопоставление величин *miLogP* диэфиров трех ксантофиллов

Ряд эфиров, обозначенный сплошной линией, относится к производным капсорубина, разряженной пунктирной линией – ряд эфиров капсантина и плотной пунктирной – ряд эфиров зеаксантина; над положением соединений приведен набор ацилирующих кислот по числу атомов углерода в цепи

Как видно из рисунка 2 множества параметров липофильности различных диэфиров трех ксантофиллов пересекаются. Это, в соответствии с выше приведенным уравнением, должно привести к пересечению множеств параметров удерживания

(включая времена удерживания) диэфиров трех рядов, что может привести к проблемам разделения и идентификации соединений на хроматограммах. И действительно, такое пересечение имеет место в случае сложных смесей каротиноидов, из-за чего для упрощения анализа смесей проводят предварительное омыление экстракта. Однако в этом случае возможна потеря наиболее лабильных в плане химической активности соединений. В случае ксантофиллов ортогональным свойством, позволяющим идентифицировать каротиноиды, являются электронные спектры поглощения, если вещества различаются структурой хромофоров.

В результате проведенных исследований нами было установлено, что в элюентах системы «ацетон – ацетонитрил» для стационарной фазы Kromasil100-5C18 смещение удерживания диэфиров даже больше, чем на рисунке 2 – в ряде состава подвижной фазы наблюдаются соэлюирование диэфиров со смещением на 4 метиленовые группы в ряду эфиры капсорубина – эфиры капсантина – эфиры зеаксантина. Но диэфиры капсантина (несимметричный по строению каротиноид) имеют одинаковое удерживание при заданной сумме числа атомов углерода в ацилирующих ксантофилл кислотах, т.е. удерживание миристата-пальмитата капсантина не зависит от расположения радикалов в молекуле, кроме того димиристат имеет такое же удерживание, как и лаурат-пальмитат.

Таким образом, параметр липофильности является хорошим параметром для предсказания порядка удерживания, но его надежность ограничена, по нашим данным, диапазоном до 0.150 логарифмических единиц фактора удерживания.

1. Ha S.-H., Kim J.-B., Park J.-S., Lee S.-W., Cho K.-J. A comparison of the carotenoid accumulation in Capsicum varieties that show different ripening colours: deletion of the capsanthin-capsorubin synthase gene is not a prerequisite for the formation of a yellow pepper // J. Exp. Bot. – 2007. - V. 58(12). – Pp. 3135–3144.
2. Schweiggert U., Kammerer D.R., Carle R., Schieber A. Characterization of carotenoids and carotenoid esters in red pepper pods (*Capsicum annuum* L.) by high-performance liquid chromatography/atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry // Rapid Commun. Mass Spectrom. – 2005. – V. 19. – P. 2617–2628.
3. Machatha S.G., Yalkowsky S.H. Comparison of the octanol/water partition coefficients calculated by ClogP, ACDlogP and KowWin to experimentally determined values // Int. J. Pharm. – 2005. - 294(1-2). – P. 185-192..

Грецкий О.В., Красникова Е.М.

Разработка методик синтеза хелатных комплексов переходных металлов с органическими поликарбоновыми кислотами

*Липецкий государственный технический университет
(Россия, Липецк)*

doi: 10.18411/lj-06-2019-124

idsp: lj-06-2019-124

Аннотация

В статье представлены разработанные методики синтеза хелатных комплексов переходных металлов (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , Ag^+) с органическими поликарбоновыми кислотами, такими как оксиэтилидендифосфоновая (ОЭДФ), 2-фосфонобутан-1,2,4-трикарбоновая (ФБТК) и этилендиаминтетрауксусная (ЭДТА). Катионами комплексообразователями были выбраны катионы Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , Ag^+ в виде неорганических солей.

Ключевые слова: ОЭДФ, ФБТК, ЭДТА, тетранатриевая соль ЭДТА, хелатные комплексоны металлов.

Abstract

The article presents the developed methods for the synthesis of chelate complexes of transition metals with organic polycarboxylic acids, such as 1-hydroxy ethylidene-1,1-diphosphonic (HEDP, oedpf), 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic (fbtk) and ethylene