

**АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
ОТДЕЛ ТЕПЛОФИЗИКИ**

на правах рукописи
УДК: 535.37:535.41:543.42

АСТАНОВ САЛИХ

**ФОТОНИКА МОЛЕКУЛ ПИЩЕВЫХ
КРАСИТЕЛЕЙ**

СПЕЦИАЛЬНОСТЬ 01.04.05 - ОПТИКА

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени доктора
физико – математических наук**

Ташкент-2002

Работа выполнена в Самаркандском Государственном Университете им. Алишера Навои и Бухарском технологическом институте пищевой и легкой промышленности.

Официальные оппоненты:

1. Доктор физ.-мат. наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ - Левшин Л.В. (Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва)
2. доктор физ.-мат. наук, профессор - Ахмеджанов Р.А. (Самаркандский Государственный Университет им. А.Навои)
3. доктор физ.-мат. наук - Курбанов С. С. (ОТФ АН РУз)

Ведущая организация:

Институт Биохимической физики РАН им. Н.М.Эмануэля.

Защита состоится «3» января 2003 года в 14:00 часов на заседании специализированного Совета Д 015.90.01 при отделе теплофизики АН Республики Узбекистан по адресу: 700135, Ташкент, Катаргал, 28.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке отдела теплофизики АН Республики Узбекистан

Автореферат разослан «1» декабря 2002 года

Ученый секретарь
Специализированного
Совета Д 015.90.01 доктор
физ.-мат. наук, профессор



М. М. Мырinoaтов

АКТУАЛЬНОСТЬ. В природе существует множество разнообразных красителей. В зависимости от свойств они используются в тех или иных отраслях народного хозяйства. Для эффективного и рационального применения красителей необходимо иметь сведения об их спектрально-люминесцентных, оптических и других физико-химических характеристиках и их изменениях от влияния ряда факторов (природы растворителя, температуры, концентрации, светового излучения и т.д.). В настоящее время подробно исследованы красители, применяемые в ОКГ, аналитической химии, текстильной промышленности, чего нельзя сказать о красителях естественного происхождения, широко применяемые в пищевой и фармацевтической промышленности. Имеющиеся литературные данные относятся только к хлорофиллам, порфиринам и частично каротиноидам. Несмотря на то, что натуральные пищевые красители (ПК) являются экологически чистыми и канцерогенно не влияют на организм человека и интерес исследователей к этим веществам всё более возрастает, тем не менее отсутствуют подробные и систематические исследования спектрально-люминесцентных, оптических и других параметров ПК. Имеющиеся данные по производным антоцианов, беталаинов и флавонов довольно скудны, измерены в различных условиях, что затрудняет их сопоставление и не позволяет на их основе выявить какие-либо общие закономерности. Кроме того, эти данные относятся для молекул ПК, находящихся в мономерном состоянии. Вместе с тем известно, что ПК обычно используются в виде растворов, пасты или в виде порошка, где они находятся в ассоциированном состоянии. С ассоциацией связана и другая важная физическая проблема - выяснение причин, приводящих к отсутствию люминесцентной способности у ассоциированных молекул и выявление условий, при которых могут образоваться люминесцирующие ассоциаты.

Ассоциация молекул может происходить при взаимодействии молекул растворенного вещества непосредственно между собой, а также с участием молекул растворителя. В зависимости от структуры молекул растворенного вещества и природы сил, объединяющих молекулы в ассоциат, в спектрах поглощения и люминесценции наблюдаются новые полосы, расщепленные с

коротковолновой или длинноволновой стороне, по отношению к полосе мономерных молекул, либо падение поглотительной и люминесцентной способности молекул растворенного вещества – гипохромного эффекта (ГЭ). Наиболее распространенным проявлением образования ассоциированных молекул является ГЭ. Природа этого явления до настоящего времени остается невыясненной. Для решения этой проблемы и сопутствующих физических процессов, происходящих в растворах ПК, необходимо привлечь более тонкие методы исследования – поляризационные методы. Проведение этих исследований позволяет выявить связь анизотропно - оптических спектров со структурой ассоциатов. Эти методы исследования обладают высокой чувствительностью по обнаружению тонких деталей в оптических переходах мономеров, димеров и сложных ассоциатов. Для многих молекул ПК поляризационные характеристики имеют очень низкие значения угла поворота плоскости поляризации ($\sim 10^{-3}$ град). Поэтому необходимо было разработать методику усиления чувствительности спектро поляриметров.

ФОРМУЛИРОВКА ПРОБЛЕМЫ

Известно, что одним из проявлений межмолекулярного взаимодействия в растворах и пленках является ассоциация молекул растворенного вещества. Ассоциация молекул может образоваться: между одинаковыми молекулами - однородная ассоциация (ОА) и из молекул различных веществ - разнородная ассоциация (РА). Ассоциация молекул может образоваться непосредственно между молекулами растворенного вещества, а также с участием молекул растворителя. В зависимости от природы растворителя и структуры молекул растворенного вещества образуются ассоциаты различного строения. Наблюдаемые при этом спектральные изменения очень разнообразны, а иногда и сходны. В литературе встречаются противоречивые объяснения одному и тому же спектральному изменению, соответственно и явлению. Например, наблюдаемое явление – падение поглотительной и флуоресцентной способности раствора при ассоциации молекул – ГЭ, одни авторы объясняют образованием ассоциатов, имеющих различную сольватную оболочку, другие считают, что он связан с

резонансным расщеплением электроно- возбужденных уровней молекул, входящих в ассоциат. Обычно ассоциированные молекулы при комнатной температуре не обладают люминесцентной способностью. Природа этого явления не установлена.

Исходя из изложенного, сущность проблемы, которую нужно решить, можно сформулировать как: установление природы ГЭ и закономерностей связи люминесцентной способности ассоциированных молекул с их структурой, являющихся основой фотоники молекул ПК и витаминов. Решение этой проблемы внесёт принципиальные изменения представлений о природе ГЭ при образовании ассоциированных молекул и связи оптических свойств молекул с их структурой, что открывает новые возможности для целенаправленного выделения и применения экологически чистых ПК и витаминов, канцерогенно не влияющих на организм человека и для увеличения пути стабилизации пищевых красителей, витаминов и т.д.

ЦЕЛЮ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ ЯВЛЯЕТСЯ:

Изучение фотоники молекул ПК в мономерном и ассоциированном состоянии. Установление природы гипохромного эффекта и усиление оптической активности при ассоциации молекул ПК.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА

1. Впервые установлена природа ГЭ, наблюдаемого при ассоциации молекул красителей, обусловленного резонансным расщеплением возбужденных электронных уровней молекул ПК. Вычислены полуширины и положения экситонных полос поглощения ассоциатов. Установлено, что для ассоциатов значение угла вращения плоскости поляризации значительно больше, чем для мономерных молекул.

2. Доказано, что в начальной стадии процесса ассоциации ПК образуются димеры, а в последующих стадиях образование ассоциированных молекул происходит за счет объединения димеров. Показано, что ассоциаты, образующиеся из молекул, дипольные моменты переходов которых составляют между собой

$\sim 90^\circ$ и по отношению роста агрегатов 45° , обладают люминесцентной способностью.

3. Впервые установлено, что сложные ассоциаты ПК имеют игольчатобразную структуру и упорядочиваются под действием гравитационного поля Земли. Время и характер релаксации при упорядочивании ассоциатов зависит от молярной массы мономерных молекул.

4. Впервые выявлены основные пути дезактивации энергии электронного возбуждения для молекул ПК и родственных им соединений: для производных беталаина и антоциана - флуоресценция и сенсibilизация синглетного кислорода; для производных флавонов, дифенилбутadiens и дифенилгексатриенов - флуоресценция и внутренняя конверсия; для производных каротиноидов, арилэтиленов и арилполиенов - внутренняя конверсия, изомеризация, конформация и флуоресценция сенсibilизированного молекулярного кислорода; для монозамещенных арилэтиленов с электроноакцепторными заместителями - интеркомбинационная конверсия.

5. Впервые измерен квантовый выход фотодеструкции молекул ПК. Доказано, что фотодеструкция молекул красителей идет через сенсibilизацию молекулярного кислорода. Показано, что образование разнородных ассоциатов, ИК и лазерное облучение ПК приводят к их фото- и термоустойчивости.

НАУЧНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ, ВЫНОСИМЫЕ НА ЗАЩИТУ:

1. Установленную природу ГЭ, обусловленного резонансным расщеплением возбужденных электронных уровней, которое происходит под действием поля близко расположенных ассоциированных молекул ПК.

2. Выявленные закономерности связи люминесцентной способности ассоциированных молекул с их структурой

3. Установленное поэтапное образование ассоциированных молекул ПК. Образовавшиеся сложные ассоциаты имеют игольчатобразную структуру и упорядочиваются под действием гравитационного поля Земли.

4. Фотонику молекул ПК, находящихся в мономерном и ассоциированном состояниях.

5. Разработанную методику увеличения фото- и термо-стабилизации и увеличения срока хранения молекул ПК. Доказано, что ассоциаты, образующиеся из молекул, направление дипольных моментов переходов которых между собой составляет 90° , а по оси к росту агрегатов 45° , обладают люминесцентной способностью.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ РАБОТЫ

1. С практической точки зрения результаты, представленные в диссертации, необходимы для целенаправленного получения новых ПК и их паспортизации. Полученные результаты могут быть использованы для рационального использования ПК и позволяет выбрать оптимальный режим хранения пищевых продуктов. Разработаны и внедрены в производство способы получения и стабилизации более десяти ПК из плодоовощного сырья Республики Узбекистан. Результаты исследований по стабилизации витаминов и ПК внедрены в Бухарском консервном заводе и МП "Иждокор" (ТУ 61/114000089, ТУ 61/11400007 91) и в Институте усовершенствования врачей г. Минска (Рац. Предложения N 471 и 754).

2. Показано, что образование разнородных ассоциатов, ИК и лазерное облучение приводят к термо- и фото-устойчивости ПК. Откачка молекулярного кислорода из раствора пищевого красителя приводит к их фото- и термо-стабилизации, а также увеличивает сроки хранения пищевых пигментов и витаминов.

3. Сконструированы, изготовлены и применены различные спектрофотометрические кюветы, позволяющие измерить оптическую активность ассоциированных молекул и коллоидных растворов.

4. Полученные результаты представляют интерес для дальнейшего развития теории межмолекулярных взаимодействий и люминесценции органических красителей в конденсированной фазе, а также гравитооптических явлений в растворах. Результаты диссертационной работы могут быть использованы в БелГУ, МГУ им. М.В.Ломоносова, Санкт-Петербургском техническом университете, СамГУ им. А.Навои, Таджикском Национальном Университете, Национальном Университете Узбекистана, Институтах физики АН Беларусь и Украины, Институтом

химической физики РАН, НИО "Монокристаллреактив", Бухарском технологическом институте и других учреждениях, ведущих исследования в области спектроскопии и межмолекулярного взаимодействия и фотопревращения органических веществ, а также в организациях занимающихся применением ПК.

ДОСТОВЕРНОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ

Достоверность полученных результатов обусловлена:

1. Проведением экспериментов на современных спектрально-люминесцентных, оптических, поляризационных, ЭПР и масс-спектрометрических установках. Взаимосогласованностью результатов, полученных различными и дополняющими друг друга методами.

2. Объяснением полученных результатов на основе существующих современных теоретических представлений и совпадением их с аналогичными результатами других авторов для других классов веществ.

3. Подтверждением полученных результатов 10 авторскими свидетельствами СССР, 4 патентами СССР и 3 патентами Республики Узбекистан и рядом рационализаторских предложений и нормативно-технических документов.

ЛИЧНЫЙ ВКЛАД СОИСКАТЕЛЯ

Личное участие автора в работах, содержание которых является основой диссертации, заключалось в постановке задачи исследований, в непосредственном участии в экспериментах, обработке, анализе, обобщении и интерпретации результатов. В проведении экспериментов участвовали Ниязханова Б.Э. и Вафоев Б.У. В разработке фотометрических кювет участвовал с.н.с. ИФ АН БССР А.С. Прищепов. В обсуждении полученных результатов принимал участие проф. Н. Низамов. Синтез модельных соединений арилэтиленов осуществлен Л.М. Афанасиади и Л.Я. Малькес.

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ

Основные результаты диссертации были доложены на Всесоюзных совещаниях по люминесценции (Таллин 1987, Москва 1991); Всесоюзных совещаниях по органическим люминофорам (Харьков 1984, 1987, 1990); Всесоюзных совещаниях по фотохимии (Москва 1985, Ленинград 1991); Съезде по фармацевтике (Минск 1989); советско-польских научных семинарах по водородной связи (Черновцы 1989, Самарканд 1989); Всесоюзных конференциях "Совершенствование техники и технологии в пищевой промышленности" (Кутаиси 1988, Кировобод 1988, Ташкент 1989, Новосибирск 1989, Киев 1991); Всесоюзном совещании по кристаллохимии (Бухара 1986); Национальной конференции по молекулярной спектроскопии (Самарканд 1996, 2001); IV международной конференции по фотобиологии и биофизике (Минск 2000); International scientific conference INFRA-2000 (Ташкент 2000); Инновационная технология 2000 (Бухара 2000); XIV-Symposium on thermophysical properties (USA, Colorado 2000); Synergetic of macromolecular hierarchic structures (Tashkent, 2000); Биотехнология на службе человечества (Самарканд 2001); 223 - Конференция Американского химического общества (секция пищевых красителей, апрель 2002); Региональных семинарах по структурно-динамическим процессам в неупорядоченных средах (Самарканд 1990, 1996); Научных семинарах кафедры оптики и спектроскопии, молекулярной физики и люминесценции СамГУ (1986-1996); Научных семинарах по фотохимии института физики АН БССР (1989-1994); и на ежегодных конференциях проф.-преподавательского состава Бухарского технологического института пищевой и легкой промышленности (Бухара 1990-2002).

ПУБЛИКАЦИЯ. По материалам диссертации опубликованы 75 работ в виде научных статей, тезисов докладов на конференциях, симпозиумах, семинарах, заявках на авторские свидетельства и патенты СССР и РУз.

СТРУКТУРА И ОБЪЕМ ДИССЕРТАЦИИ. Диссертация состоит из введения и 6 глав, 3 пунктов приложений и содержит 262 странице машинописного текста, 8 таблиц, 59 рисунков, список литературы из 277 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность, научная и практическая значимость работы, цели и задачи исследования, а также основные научные положения, выносимые на защиту и излагается краткое содержание работы.

ПЕРВАЯ ГЛАВА диссертации посвящена литературному обзору, посвященному влиянию природы растворителей, температуры, концентрации и других факторов на спектрально-люминесцентные характеристики органических красителей. Рассматриваются основные виды межмолекулярных взаимодействий и их влияние на спектрально-оптические свойства органических красителей. Приведены сведения о межмолекулярных взаимодействиях (ММВ) в различных растворах и поливинилацетатных пленках. Анализ литературных данных показывает, что практически отсутствуют работы, посвященные исследованиям влияния ММВ на спектрально-оптические свойства ПК. Не изучены процессы ассоциации в растворах пищевых пигментов. Более того, природа ассоциации, особенно ассоциации с гипохромным эффектом, до конца не выяснена. Показано, что исследования, посвященные ММВ в коллоидных растворах и связанные с ними оптические явления, немногочисленны и имеют отрывочный характер.

ВО ВТОРОЙ главе диссертации приведены результаты, посвященные интерпретации основных спектральных характеристик пигментов натуральных ПК, полученные в воде или в нейтральных растворителях. Основным критерием при интерпретации экспериментальных результатов явилась длинноволновая полоса поглощения, которая для производных антоцианов составляла $\lambda_{\max}^a = 510 - 545$ нм, для производных флавонов $\lambda_{\max}^a = 360 - 380$ нм, для производных каротиноидов наблюдаются колебательные структуры в области $\lambda_{\max}^a = 340 - 460$ нм. Другим критерием интерпретации явилась постоянность спектров люминесценции возбуждения свечения.

Впервые определена одна из важных основных характеристик ПК, которая определяет их оптическую активность – оптическое вращение плоскости поляризации красящих пигментов.

Проведенные измерения с использованием масс-спектрометра позволили идентифицировать эти соединения и определить их молекулярные массы. На рис. 1 приведен масс-спектр β каротина, выделенного из красителя, полученного из моркови сорта Мирзи красный.

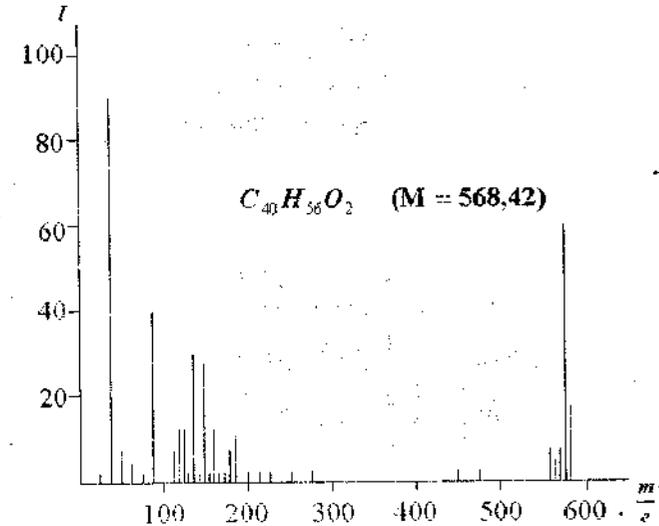


Рис. 1. Масс-спектр β - каротина

В табл. 1 приведены спектрально-оптические свойства, полученные нами для антоцианов содержащих ПК. Общая закономерность в спектрах выделенных пигментов заключается в том, что многие из них являются диглюкозидзамещенными. Другой особенностью является то, что коэффициенты экстинкции выделенных красителей низки. Кроме того, молекулы ПК являются оптически активными. В спектрах поляризации проявляются как положительная, так и отрицательная активность, присущая для несимметричных молекул.

Второй класс ПК составляют пигменты, содержащие производные флавона, к числу которых относятся кемферол, кварцетин и рутин.

Таблица 1.
Спектрально - оптические характеристики производных
антоцианов

Наименование красителя	Соот. пощ.	λ_{\max}^{α}	ϵ моль $l^{-1} \text{ см}^{-1}$	λ_{\max}^{β} нм	В	Активность			
						пол.	φ град	Отр	φ град
ГРАНАТОВЫЙ 3,5 диглюкозид цианидин	0,28	510	224	615	0,01	462	3	510	9
3,5 диглюкозид мальведин	0,57	550	146	635	0,01	470	1,5	550	8
3 рамноглюкоз. Целаргонидин	0,13	505	185	610	0,02	460	1,2	502	8
ТУТОВЫЙ 3,5 диглюкозид дельфинидин	0,16	520	232	620	0,02	455	4	518	9
3,5 диглюкозид мальведин	0,64	550	146	635	0,01	470	1,5	550	8
3 глюкозид грис тудин	0,10	565	135	650	0,01	480	0,8	565	4
СЛИВОВЫЙ 3 рамноглюкозид дельфинидин	0,22	515	230	615	0,02	480	3,6	515	7,6
3,5 диглюкозид цианидин	0,57	510	224	615	0,01	462	3	515	9
3 глюкозид пеларгонидин	0,19	505	185	610	0,02	460	1,2	510	8
ВИШНЕВЫЙ 3 рамноглюкоз. Дельфинидин	0,19	500	180	605	0,02	455	0,9	500	6,5
3,5 диглюкозид цианидин	0,54	510	224	615	0,01	462	3	510	9
3,5 диглюкозид мальведин	0,17	545	140	630	0,01	470	1,5	550	8

Рутин (3 рамноглюкозил - 3, 5, 7, 3', 4' - пентооксифлаво) является глюкозидом флавола, который состоит из агликон кварцетина и дисахарида.

На рис. 2 приведены спектры поглощения и люминесценции, измеренные при различных длинах волн возбуждения

люминесценции, и дисперсии оптического вращения. Спектры поглощения 3-рамноглюкозил - 3, 5, 7, 3', 4' пентооксифлавола в диметилсульфоксиде характеризуются четырьмя полосами поглощения в УФ - и видимой части спектра. Максимумы этих полос расположены при длинах волн 258, 300, 362 и 450 нм.

Полоса поглощения при $\lambda_{\max}^{\alpha} = 258$ нм является слабовыраженным дублетом, а полоса поглощения при $\lambda_{\max}^{\alpha} = 362$ нм является одиночной, определяя цветность данного соединения, в растворе и имеющая спектральную популяриу ($\delta_{\alpha}/2$), равную $208 \pm 2 \text{ см}^{-1}$.

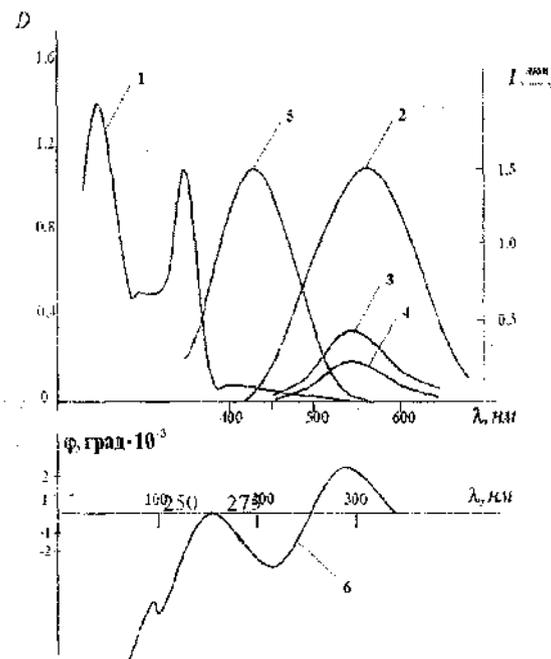


Рис.2. Спектр поглощения (1), люминесценции (2,4), возбуждения люминесценции (5) и дисперсии оптического вращения (6) рутина в диметилсульфоксиде. Длины волн возбуждения люминесценции 450 (2), 362(3) и 300 нм (4). Длина волны регистрации люминесценции 540 нм $C=0,56 \text{ г/л}$ $l=0,1 \text{ см}$

Важной характеристикой 3-рамноглокозил – 3, 5, 7, 3', 4'-петаоксифлавона является его оптическая активность. Кривая 6 дисперсии оптического вращения рутина в диметилсульфоксиде содержит 4 экстремума при длинах волн 262, 277, 302 и 322 нм, и одно пересечение с нулевой линией при длине волны 316 нм. (рис.2). Положительный максимум в спектре дисперсии оптического вращения при длине волны 326 нм имеет величину $1,5 \cdot 10^{-3}$ град, а отрицательные максимумы при длинах волн 262 и 302 нм, соответственно по $5,3 \cdot 10^{-3}$ и $2,2 \cdot 10^{-3}$ град, по шкале углов.

В таблице 2 приведены значения квантовых выходов флуоресценции спиртовых растворов ПК. Общей закономерностью для всех исследуемых красителей является низкий квантовый выход флуоресценции (В) (0,01 - 0,03). Более высокий квантовый выход флуоресценции (0,25 - 0,3) наблюдается для рутина и рибофлавина.

Большой интерес представляет выяснение причины низкого значения квантового выхода флуоресценции исследуемых соединений при комнатной температуре. С этой целью были исследованы основные возможные каналы дезактивации энергии возбуждения изученных молекул.

Низкотемпературные исследования спектров флуоресценции ПК показали что, понижение температуры раствора приводит к монотонному увеличению выхода флуоресценции. Начиная с 150 К происходит резкий рост выхода люминесценции (15 раз). Такой рост квантового выхода продолжается до значения 70 К. Дальнейшее понижение температуры до 4,5 К не приводит к существенному росту числа фотонов свечения.

В результате обработки полученных экспериментальных данных показано, что основными путями дезактивации энергии возбуждения ПК и родственных им соединений являются: для производных флавонов, дифенилбутadiens и дифенилгексаatriенов - флуоресценция и внутренняя конверсия; для производных беталаина и антоциана - флуоресценция и сенсбилизация синглетного кислорода; для производных каротиноида, арилэтиленов и арилполиенов - внутренняя

конверсия, изомеризация, конформация и люминесценция сенсбилизированного молекулярного кислорода.

Таблица 2.

Квантовый выход флуоресценции спиртовых растворов ПК в присутствии O_2 (B, B_1, B_2, B_3) и откачки O_2 (B_0), при температуре 70 К (B_1), фотохимические реакции транс- цис (B_3), а также флуоресценции сенсбилизированного молекулярного кислорода (B_5).

Исследуемые соединения	В	B_{O_2}	B_1	B_2	B_3	B_5
1. Вульгаксантин	0,01	0,11	0,63	0,20		
2. Бетанин	0,02	0,08	0,75	0,16		
3,3,5 - Диглюкозид цианидин	0,01	0,03	0,65	0,08		
4. 3 рамноглокозид пеларгонидин	0,01	0,02	0,80	0,02		
5. 3,5 диглюкозид мальведин	0,01	0,02	0,51	0,07		
6. Рутин	0,25	0,31	0,45	0,02		
7. Кемпферол	0,02	0,06	0,54	0,03		
8. Кверцетин	0,03	0,07	0,48	0,02		
9. Рибофлавин	0,30	0,04	0,35	0,65		
10. β каротин	<0,01	0,12	0,01	0,65	0,10	
11. α - каротин	<0,01	0,08	0,01	0,70	0,07	
12. γ -каротин	<0,01	0,07	0,01	0,70	0,05	

В ТРЕТЬЕЙ главе диссертации приведены результаты, посвященные исследованиям влияния природы растворителя на спектрально-оптические свойства ПК. Показано, что в протонакцепторных растворителях (ПАР) производные антоциана и беталаина обесцвечиваются. Особенность изменений спектральных характеристик производных антоцианов и беталаминов в диметилсульфоксиде (DMSO) заключалась в наблюдении батохромного смещения полос поглощения на 12 и 15 нм, соответственно, с коэффициентом экстинкции, практически равным их значениям в водных растворах. Однако, по мере отстаивания раствора наблюдается падение поглощательной способности с появлением и развитием новой коротковолновой полосы. При этом характер положения новой коротковолновой полосы существенно зависит от положения заместителей, а также

числа глюкозидных групп. Так, например, для 5-глюкозид дельфинидина положение новой коротковолновой полосы находится при $\lambda_{\max}^{\alpha} = 405$ нм, в то же время для 3,5-диглюкозид дельфинидина находится при $\lambda_{\max}^{\alpha} = 410$ нм, а для 3,5-диглюкозид мальведина $\lambda_{\max}^{\alpha} = 420$ нм. В этих случаях наблюдается тушение люминесценции.

Сопоставление спектров поглощения исследуемых соединений в ПАР и в слабо щелочных средах показали, что они полностью идентичны и относятся к форме основания исследуемых красителей.

Обесцвечивание красителей наблюдалось также при термообработке растворов ПК. Экспериментально нами установлено, что склонность к термодеструкции имеют мономерные производные беталаина и антоциана, находящиеся в водном и спиртовом растворах. Термодеструкция красителей наблюдается также для ассоциатов ПК, полученных в бинарных смесях растворителей: вода-диоксан, вода-ацетон, как в мономерном так и в ассоциированном состояниях. При этом установлено, что энергия связи ассоциатов меньше по отношению к энергии фото- и термодеструкции ПК. Для ассоциатов скорость деструкции замедляется и происходит по схеме:

Ассоциат \rightarrow мономер \rightarrow продукты деструкции.

Обесцвечивание красителей происходит также при световом облучении их растворов. Определены квантовый выход фотопревращений (ϕ) молекул ПК. Показано, что значение « ϕ » находится в интервале 0,02 - 0,20. При этом квантовый выход фотопревращений молекул монозамещенных антоцианов превышает значение « ϕ », полученного для дизамещенных производных.

На основании экспериментальных данных была определена кинетика фотодеструкции, которая имеет экспоненциальный характер. Обнаружено, что процесс деструкции красителей замедляется при откачке молекулярного кислорода (O_2) из растворов. Доказано, что вытеснение O_2 посредством

продувания раствора током азота также замедляет процесс фотодеструкции. Снятием спектров флеш-фотолиза показано, что основным состоянием молекул O_2 в растворах красителей является триплетное. В этом состоянии процесс фотодеструкции имеет наиболее высокую вероятность. На основании проведенных экспериментов и полученных результатов нами разработаны способы стабилизации ПК и внедрены в различных областях техники и технологии.

ЧЕТВЕРТАЯ глава диссертации посвящена выявлению условий образования ассоциатов и изучению природы изменения электронных спектров при ассоциации молекул красителей и ряда витаминов. Показано, что при высоких концентрациях ($5 \cdot 10^{-3}$ - $5 \cdot 10^{-1}$ М) наблюдается падение поглощательной способности водных растворов. При этом, спектры поглощения производных антоциана и флавона претерпевают одновременное гипсо- и батохромное смещения, а для производных беталаина только батохромное смещение спектров, которое отнесено к ассоциатам биоактивных молекул.

В целях подробного исследования процессов ассоциации ПК были выбраны бинарные смеси растворителей вода-диоксан, вода-ацетон, вода-DMSO в различных соотношениях.

Обнаружено, что при переходе от водного к диоксановому, ацетоновому, а в ряде случаев, диметилсульфоксидному растворам при постоянной концентрации или при повышении концентрации красителей в постоянном соотношении компонентов бинарной смеси наблюдаются существенные изменения электронных спектров. В этих случаях наблюдается падение поглощательной способности раствора и, в зависимости от структуры исследуемых молекул, одновременно появляются длинноволновые и коротковолновые (рис.3) или только длинноволновые полосы поглощения. При этом наблюдается тушение люминесценции. Сопоставление электронных спектров ПК в бинарной смеси растворителей и высоко концентрированных водных средах показали, что они полностью идентичны. Эти результаты показывают, что как в воде, так и бинарной смеси растворителей образуются нелюминесцирующие ассоциаты исследуемых соединений, которые объединяются непосредственно между собой.

Из температурных опытов определена энергия связи ассоциированных молекул. Полученные результаты близки между собой и составляют 16-20 кДж/моль, что относится к энергиям водородной связи.

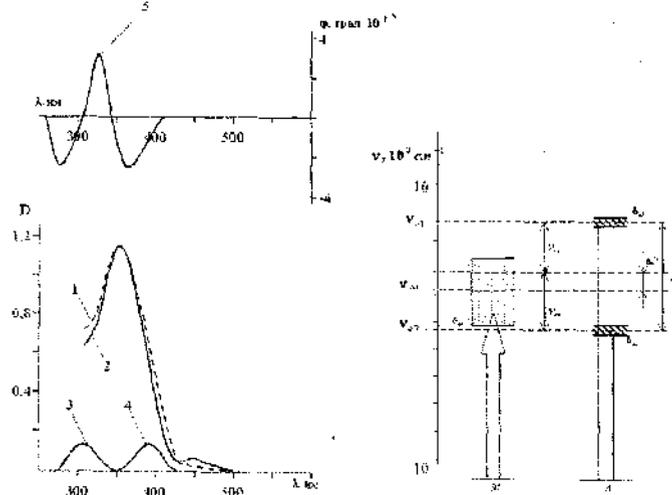


Рис.3. Основные полосы спектров поглощения ассоциата (1), мономера (2), экситонный давидовский дублет (3,4) и спектр дисперсии оптического вращения (5) ассоциата 3-рамногликозил 3, 5, 7, 3', 4'-пентаоксифлавона в смеси растворителей диметилсульфоксид-вода (1:40). С = 0,5 г/л, l = 0,1 см.

Показано, что взаимодействия компонентов бинарной смеси приводят к ослаблению энергии сольвата до того уровня, что из нее вытесняются молекулы растворенного вещества. Тем самым создаются благоприятные условия для непосредственного взаимодействия между молекулами красителей.

Наблюдаемые спектральные изменения при агрегации ПК с гипохромным эффектом объяснены на основании экситонной теории Давыдова А.С., согласно которой величина расщепления определяется по формуле:

$$\Delta E(\text{Cm}^{-1}) = \frac{2|M|^2}{r_{12}^3 h} (\cos \varphi / 3 \cos^2 \theta)$$

Согласно экситонной теории для димерной элементарной ячейки в молекулярном кристалле при диполь-дипольном индуктивно резонансном взаимодействии между молекулами мономеров выполняется следующее соотношение:

$$\Delta E_D = \Delta E_M + \Delta D + V_{12}$$

где ΔE_D и ΔE_M - энергия электронного перехода в димере и мономере, соответственно; ΔD - разность энергии взаимодействия возбужденной и невозбужденной мономерной молекулы в димерной элементарной ячейке; V_{12} - энергия диполь-дипольного индуктивного резонансного взаимодействия между мономерными молекулами в димерной элементарной ячейке ассоциата. Резонансное время жизни свободного экситона определялось из $t = h/2V_{12}$.

При этом скорость переноса между молекулами в димере $n = 1/t$. Полученные результаты приведены в таблицах 3 и 4.

Таблица 3

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ АССОЦИАТОВ ПК.

№	Наименование красителя	Ед. см ⁻¹	V ₁₂ , см ⁻¹	τ, с	n, с ⁻¹
1.	Индигокармин	18500 14750	3750	3·10 ⁻¹⁶	3·10 ¹⁵
2.	Тартразин	21500 20375	1125	10 ⁻¹⁵	10 ¹⁵
3.	Рутин	31645 25770	2800	3·10 ⁻¹⁶	3·10 ¹⁵
4.	3,5-гликозид мальведин	16390 21590	3250	3·10 ⁻¹⁶	3·10 ¹⁵
5.	Беталаин	14900	3140	3·10 ⁻¹⁶	3·10 ¹⁵

Таблица 4.

МАКСИМУМЫ, ПОЛУШИРИНЫ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПАРАМЕТРЫ МОНОМЕРОВ И АССОЦИАТОВ ПК.

№	Наименование красителя	σ ₀₁	σ ₀₂	ν ₀₀	ν ₀₁
1.	Индигокармин	1000	1000	15200	2750
2.	Тартразин	1875	1875	20500	4900
3.	Рутин	1720	1720	27800	2080
4.	3,5-гликозид мальведин	1900	1900	22300	5200
5.	Беталаин	1650	1650		3670

Из полученных данных и учитывая, что компоненты давидовского дублета в спектре поглощения агрегата имеют приблизительно одинаковую амплитуду, сделано заключение, что взаимодействующие диполи перпендикулярны друг другу. При этом радиус-вектор, соединяющий оба диполя не параллелен ни одному из них. На основании анализа спектров линейного дихроизма красителей показано, что производные антоциана, так и флавона, располагаются в ассоциате под углом $\Theta \approx 90^\circ$ и $\phi \approx 45^\circ$, схему которых можно представить в виде:



Рис. 4. Схема расположения производных антоцианов и флавонов при образовании сложных ассоциатов.

Ассоциаты исследуемых молекул были получены также при понижении температуры спиртовых растворов. При понижении температуры раствора полосы флуоресценции с длинноволновой стороны несколько уширяются. При этом интенсивность свечения, характерного для мономеров, уменьшается. Дальнейшее понижение температуры приводит к возникновению и развитию новой полосы флуоресценции, которая отнесена к спектрам ассоциации молекул исследуемых соединений.

Раздел 4.4 посвящен рассмотрению природы проявления ассоциации молекул. Показано, что независимо от метода вытеснения молекул красителя из сольвата растворителей (бинарность смеси или низкая температура), возникают благоприятные условия для взаимодействия молекул растворенного вещества и образования их ассоциатов. Наиболее вероятные взаимодействия между высвободившимися молекулами являются силы Ван дер Ваальса.

Характерной особенностью спектра дисперсии оптического вращения красителей в бинарной смеси растворителей явились

новые отрицательные или положительные полосы соответственно для производных флавонов и антоцианов.

ПЯТАЯ глава диссертации посвящена впервые наблюдаемому для красящих пигментов гравитооптическому явлению. Обнаруженный и изученный нами эффект заключается в наведении оптической анизотропии у первоначального изотропного коллоидного раствора по мере его выстаивания в естественных условиях под действием гравитационного поля Земли.

При добавлении к водным растворам красителей диметилсульфоксида, ацетона или диоксана появляется опалесценция коллоидов. Со временем коллоидные растворы при общей концентрации растворенного вещества 10^{-3} - 10^{-2} моль/л и толщине измерительной кюветы 10^{-3} М обнаруживали оптическую активность и негиротропный поворот плоскости поляризации (φ), а также дихроизм и двулучепреломление анизотропии коллоидов. Максимальные амплитуды суммарных эффектов находятся в пределах 10^{-3} - 10^{-1} град. После выливания коллоидных растворов из кюветы и ее ополаскивания той же смесью растворителей на пустой кювете продолжали регистрировать на порядок меньшую величину значение оптической активности. Это явление объясняется тем, что адсорбированные на внутренней поверхности стенок молекулы красителей находятся в ориентированном состоянии, о чем свидетельствует регистрируемый линейный дихроизм. На рис.5 приведены спектры поглощения (1) и спектры не гиротропного поворота плоскости поляризации, зарегистрированные после поворота пустой кюветы с адсорбированными на стенках ассоциатами рутина на 45° (2), -45° (3) и 5° (4) относительно ее начального положения, когда шел процесс адсорбции ассоциатов из коллоидного раствора. Сумма спектров 2 и 3 практически совпадает с нулевой линией (5), что говорит об измерении линейного дихроизма в чистом виде.

При этом спектральные картины линейного дихроизма для адсорбированных ассоциатов рутина в упорядоченном коллоидном растворе сходны, оптические оси систем ассоциатов направлены под углом к волновому вектору светового пучка. Для ассоциатов, адсорбированных на вертикальных пластинках,

получены интересные данные при их нагревании с последующим охлаждением с постоянной скоростью ($1,8 - 0,3^{\circ}/\text{мин}$). Проиллюстрируем это на примере ассоциированного феофитина. Регистрацию величины эллиптичности в этом случае вели в максимуме полосы кругового дихроизма $\lambda_{\text{max}} = 687 \text{ нм}$.

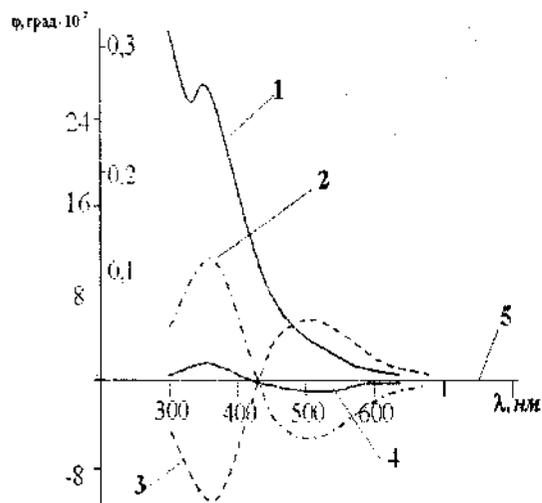


Рис.5. Спектры поглощения (1) не гиротропного поворота плоскости поляризации адсорбированных ассоциатов рутина при повороте кюветы на 45° (2), 45° (3), 5° (4) вокруг светового пучка, сумма спектров 2 и 3 (5).

По мере нагревания в интервале температур 285 - 302 К наблюдаются скачкообразные изменения эллиптичности, связанные с изменением ориентации ассоциатов на плоскости пластины и с соответствующим изменением линейного дихроизма (рис.6). При дальнейшем нагревании до 342 К происходит разрушение ассоциатов с уменьшением амплитуд кругового дихроизма и симбатным ему уменьшением амплитуды полосы поглощения. Последующее охлаждение приводит к восстановлению ассоциированной системы за вычетом линейных

эффектов. Наблюдающийся "гистерезис" обусловлен разностью констант скоростей ассоциативных процессов (рис. 6).

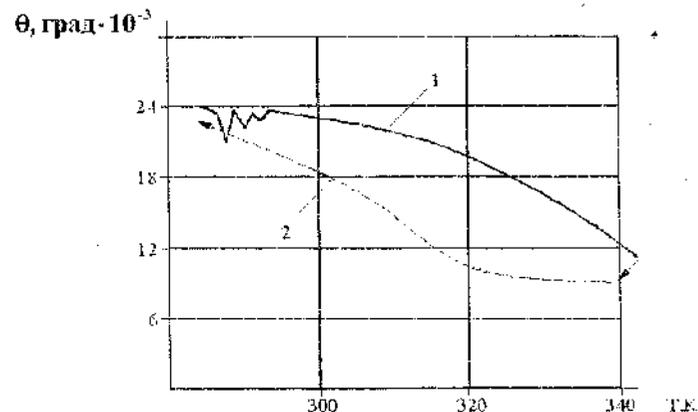


Рис.6. Изменение величины эллиптичности адсорбированных ассоциатов феофитина при их нагревании (1) и охлаждении (2). $\lambda_{\text{max}} = 687 \text{ нм}$, $v = 1,8 \pm 0,3^{\circ}/\text{мин}$

ШЕСТАЯ глава диссертации посвящена применению полученных результатов для решения ряда практических задач. Показано, что стабилизацию пищевых пигментов можно осуществить при помощи лазерного, и ИК облучения. Обработка водных растворов флавона светом гелий-неонового лазера, а также ИК - лампы приводит к существенному повышению стабилизации витаминов и увеличению сроков их хранения в 4 раза. Степени стабилизации ПК и витаминов контролировались по изменению оптических плотностей в длинноволновой полосе поглощения. Во всех случаях стабилизация красителей была обусловлена дополнительным стерилизующим действием лазерных и ИК - лучей и других факторов на микрофлору препаратов в их водных растворах.

Показано, что образование комплексов между производными беталаина и антоциана приводит к термостабильности ПК. Выбор пигментов обусловлен различностью температуры их деструкции: для производных беталаина 315 К, для 3,5 диглюкозид цианидина 340 К и для 3

рамноглюкозид мальведина 335 К. В этих случаях наблюдаются деформация электронных спектров. При дальнейшем добавлении молекул цианидина наблюдается появление и развитие новой полосы поглощения в области $\lambda=580$ нм. Следует отметить, что наблюдаемая полоса является устойчивой и даже при повышении температуры (353-358 К) форма спектра остается неизменной. Наблюдаемая новая полоса была отнесена к разнородным ассоциатам красителей, состоящим из молекул производных беталаина и антоциана. Это согласуется с результатами работ ряд авторов проведенными с другими соединениями.

Результаты исследований по стабилизации витаминов и ПК внедрены в Бухарском консервном заводе, М.П «Иждокор». (ТУ 61/114 0000089, ТУ 61/114 000007 91) и в Институте усовершенствования врачей г. Минска (Рац. предложения № 471 и 754).

В ПРИЛОЖЕНИИ приведены:

Структурные формулы исследуемых красителей и витаминов; физико-химические свойства использованных растворителей; программы расчета константы излучательных и безызлучательных дезактиваций энергии электронного возбуждения. Методика определения: частот чисто электронного перехода; величины расщепления в спектрах кругового дихроизма и углов между плоскостями ассоциированных молекул, а также методика разделения спектров с сильно перекрывающимися полосами

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ:

1. Установлены спектрально-люминесцентные, оптические характеристики натуральных ПК и витаминов, находящихся в мономерной, ассоциированной, коллоидной, порошкообразной, протонированной и депротонированной формах. Определены значения коэффициента экстинкции, квантовых выходов флуоресценции и фотопревращений; сил осцилляторов, частот чисто электронного перехода. Впервые измерены значения оптической активности мономерных молекул производных антоциана, флавона, беталаина и каратиноида.

2. Впервые доказано, что наблюдаемый гипохромный эффект, при ассоциации молекул, обусловлен резонансным расщеплением возбужденных электронных уровней молекул ПК.

3. Обнаружены люминесцирующие ассоциаты ПК в растворах. Показано, что ассоциаты образующиеся из молекул, направление дипольных моментов переходов которых между собой составляют 90° , а по оси к росту агрегатов 45° , обладают люминесцентной способностью. Полоса свечения ассоциатов как и их спектры поглощения расположена со стороны больших длин волн по отношению к полосам мономерных молекул.

4. Показано, что сложные ассоциаты ПК имеют игольчатообразную структуру. Обнаружено, что эти ассоциаты упорядочиваются под действием гравитационного поля Земли. Время и характер релаксации при упорядочивании ассоциатов зависит от молекулярной массы мономерных молекул.

5. Установлены основные пути дезактивации энергии возбуждения для молекул ПК и родственных им соединений.

- для производных беталаина и антоциана - флуоресценция и сенсibilизация синглетного кислорода;
- для производных флавонов, дифенилбутадиена и дифенилгексатриена- флуоресценция и внутренняя конверсия;
- для производных каратиноидов, арилэтиленов, арилполиенов - внутренняя конверсия, изомеризация, конформация и флуоресценция сенсibilизированного молекулярного кислорода;

6. Обнаружены фото- и термодеструкция мономерных и ассоциированных молекул производных антоциана, беталаина и флавона. Показано, что низким квантовым выходом фотодеструкции обладают производные антоциана, а более высоким производные беталаина. Доказано, что фотодеструкция молекул красителей идет через сенсibilизированный молекулярный кислород.

7. Показано, что образование разнородных ассоциатов, ИК и лазерное облучение и удаление молекулярного кислорода из растворов приводит к фото- и термостабилизации ПК и витаминов и соответственно к увеличению срока их хранения.

8. Впервые разработан метод разрешения спектров с перекрывающимися полосами, который позволяет определить

положение, полуширины и интенсивность индивидуальных полос в электронных спектрах исследуемых ПК. Использование двойного параллелепипеда Френеля, установленного после ячейки Нокельса в оптической схеме спектрополяриметра Jasco-20 приводит к увеличению чувствительности установки, что позволяет измерить величины значений линейного дихроизма до $\Delta D \sim 3 \cdot 10^{-5}$ град \cdot см $^{-1}$.

ПЕРЕЧЕНЬ ОСНОВНЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Астанов С.Х., Власкин В.И., Афанасиади Л.М., Гафуров Х.Д., Низамов Н. Влияние полярности растворителей на фотофизические свойства про-изводных арилэтиленов. // Журн.прикл.спект., 1989, Т.51, №4, -С. 659-665.
2. Астанов С.Х., Прищелов А.С., Зарипов Б.Т. Оптические свойства мономеров и агрегатов родамина 6Ж в полиметилметакрилате. //Журн.опт. и спектр., 1989, Т.66, -С.1311-1315.
3. Астанов С.Х., Зарипов Б.Д. Спектрально-оптическое исследование сливовых красителей в различных агрегатных состояниях.//Журн. прикл. спектр., 1989, Т.51, №5, -С.800-804.
4. Астанов С.Х., Зарипов Б.Д., Прищелов А.С. и др. Спектрально-оптическое обоснование стабилизации водных растворов рибофлавина. //Журн.прикл.спект., 1990, Т.53, -С. 75-82.
5. Астанов С.Х., Прищелов А.С., Ниязханова Б.Э. К методике определения величины расщепления в спектрах кругового и линейного дихроизма агрегированных пигментов. // Журн.прикл.спект., 1990, Т.53, №2, -С.316-318.
6. Прищелов А.С., Астанов С.Х., Ниязханова Б.Э. Спектрально-оптические свойства ассоциатов индигокармина и тартразина в растворах. //Журн.прикл.спект., 1990, Т.53, №5, -С.800-806.
7. Астанов С.Х., Прищелов А.С., Ниязханова Б.Э. Оптическая активность, линейная анизотропия и поглощение растворов рутина в полярных растворителях. // Журн.прикл.спект., 1991, Т.55, -С. 111-114.
8. Астанов С.Х., Прищелов А.С. Спектрально-оптические свойства ассо-циированных молекул рутина и -формилмезопорфирина в бинарных смесях полярных растворителей. // Журн.прикл.спект., 1991, Т.55 -С.270-274.
9. Астанов С.Х., Прищелов А.С. Оптико-спектральные характеристики ассоциатов адсорбированных на вертикальной поверхности из коллоидных растворов в условиях ориентирующего действия земной гравитации. // Опт. и спектр., 1991, Т.71, №2, -С.279-281.
10. Астанов С.Х., Прищелов А.С., Ниязханова Б.Э. Спектрально-оптическая характеристика 3 - рамногликозил - 3, 5, 7, 3, 4 - пентаоксифлавона. //Журн. прикл.спект., 1991, Т.51, -С.64-68.
11. Астанов С.Х., Ниязханова Б.Э. Спектрально-оптические исследования влияния межмолекулярных взаимодействий на процесс стабилизации — производных бетаина. // Журн.прикл.спект., 1991, Т.55, №3, -С.387-391.
12. Астанов С.Х., Ниязханова Б.Э. Люминесцентные свойства витаминов в мономерном и ассоциированном состояниях в полярном растворителе. //Журн. прикл.спект., 1991, Т.55, -С. 779-782.
13. Атаходжаев А.К., Астанов С.Х., Ниязханова Б.Э. Оптическая активность мономеров и ассоциатов производных антоцианов. // ДАН УзССР, 1992, №4, -С. 526-529.
14. Астанов С.Х., Гафуров Х.Дж. Природа гипохромного эффекта в растворах пищевых красителей. // Изв. АН РУз., 1994, №4, -С.22.
15. Астанов С.Х., Прищелов А.С., Прокопенко С.Г. Применение поляризационных методов исследования для обнаружения «Скрытых» полос поглощения натурального пищевого красителя. //Журн. прикл. спектр., 1999, Т.66, -С. 563-565.
16. Астанов С.Х., Ниязханов Т.Н., Харламова О.А., Рахматов М.Н., Зайнутдинова М.А. Спектроскопическое изучение влияния природы растворителей на фотоизмеризацию производных арилэтиленов. //ДАН УзССР, 1988, вып.5, - С.26-27.
17. Астанов С.Х., Гафуров Х.Д., Зарипов Б.Д. Изучение ассоциации тартразина и индигокармина в растворах. // Изв. АН УзССР, Серия — физ.-мат. наук. —1990, №6, -С. 55-60.
18. Астанов С.Х., Атаходжаев А.К., Ниязханова Б.Э. Спектроскопическое исследование различных форм производных бетаина. //ДАН УзССР, 1991, -С. 65-67.
19. Атаходжаев А.К., Прищелов А.С., Астанов С.Х. Оптико-спектральное исследование ассоциации молекул рутина. //ДАН УзССР, 1991, -8,С.
20. Астанов С.Х., Гафуров Х.Д., Зайнутдинова М.А. и др. Изучение спектров поглощения свекольного красителя. //«Исследование физических свойств жидкостей и твердых тел». Труды СамГУ. — Самарканд, 1989, -С.7-12.
21. Астанов С.Х., Ниязханова Б.Э., Гафуров Х.Д. Спектрально-оптическое исследование айвовых красителей в различных агрегатных состояниях. // «Спектроскопия конденсированных сред». Труды СамГУ. —Самарканд, 1990, - С. 61-63.

22. Астанов С.Х., Гафуров Х. Д. Изучение спектров поглощения свеклольного красителя. // Сб. науч. трудов СамГУ «Исследование физических свойств жидкостей и твердых тел». –Самарканд, 1990. – 96 с.
23. Астанов С.Х., Зарипов Б.Д., Ниязханова Б.Э. Спектрально-оптические исследования айвовых красителей в различных агрегатных состояниях. // «Спектроскопия конденсированных сред». Труды СамГУ. – Самарканд, 1992. –С.63-68.
24. Астанов С.Х., Ниязханова Б.Э., Гафуров Х.Д. и др. Влияние ЦАР на спектрально-люминесцентные свойства производных антоциана и беталаина. // «Структурно-динамические процессы в неупорядоченных средах». –Труды СамГУ. –Самарканд, 1992. –С.25.
25. Астанов С.Х., Ниязханова Б.Э. Фотоэнергетика пищевых красителей. // «Структурно-динамические процессы в неупорядоченных средах». Труды СамГУ. –Самарканд, 1992. –С.23.
26. А.С. СССР 1545747. Кювета типа центрофуги для фотометрического анализа /С.Х.Астанов, А.С.Прищепов, Зарипов Б.Д. (СССР). 22.10.89.
27. А.С. СССР 1608503 Фотометрическая центрофужная кювета /Астанов С.Х., А.С.Прищепов, Б.Д.Зарипов (СССР). 23.11.90.
28. А.С. СССР 1627932 Фотометрическая кювета /С.Х.Астанов, А.С.Прищепов, (СССР). 12.02.90.
29. А.С. СССР 17118968 Способ получения глазных витаминных капель на основе рибофлавина /Е.К.Пилько, А.С.Прищепов, С.Х.Астанов (СССР). 15.11.91
30. А.С. 1608504 Астанов С.Х., Прищепов А.С., Пилько Е.К., Зарипов Б.Д. «Фотометрическая кювета». 23.11.90.
31. Астанов С.Х., Гафуров Х.Д., Афанасиади Л.М. Фотоизомеризация арилэтиленов с электронно-акцепторными заместителями. // Тез. докл. Всес. Совещания по фотохимии. –М., 1985. –С.267.
32. Астанов С.Х., Низамов Н., Власкин В.И. и другие. Люминесцирующие ассоциаты органических красителей в растворах и полимерных матрицах. // Тез. докл. Всес. совещ. «Люминесценция молекул и кристаллов». –Таллин, 1987. –С.164.
33. Астанов С.Х., Ниязханова Б.Э., Вафяев Б.У. Люминесцентные свойства производства бетанина. // Тез. докл. Всес. конф. «Орг. люминофоры и их прим. в народ. хоз.». –Харьков, 1990. Часть 1. – С.15.
34. Астанов С.Х., Ниязханова Б.Э., Прищепов А.С. Люминесцентные свойства витаминов и растительных пигментов в полярных растворителях. //Тез. докл. Всес. конф. по люминесценции,

- посвященной 100-летию С.И.Вавилова. –Москва, 1991. Часть 2. – С.142.
35. Астанов С.Х., Гафуров Х.Дж. Основные пути дезактивации энергии возбуждения ПК. // Тез. докл. Нац. конф. по молекулярной спектроскопии. –Самарканд, 1996. –С.59.
36. Астанов С.Х., Вахобова М.А. Спектрально-оптические свойства красителей из гранатовых плодов. //Тез. докл. Национальной конференции по молекулярной спектроскопии. –Самарканд, 1996. С.63.
37. Астанов С.Х., Муминова З.А. Влияние ИК и лазерного облучения на процесс стабилизации ПК. //Сб. науч. стат. международной конференции ИНФРА 2000. –Т., 2000. С. 243.
38. Прищепов А.С., Астанов С.Х. Центрофигурирующие оптические устройства, применяемые для исследования биологически коллоидных взвесей и магнитных жидкостей. //Тезисы докладов IV международной конференции по фотобиологии и биофизики. – Минск 2000. С. 78
39. Nizamov N., Astanov S., Zakhidov, Julibekov Kh.S. Photochemical method of the coloured image obtain within polymer volume. Book of abstracts international conference "Synergetic of macromolecular hierarchic structures". Tashkent, 2000, p. 41-42.
40. Nizamov N.N., Nizamov A.N., Astanov S.H. Influence of hydrogen bond between solvent molecules on the process formation of the associated of the dissolved substance. Abstracts of the fourteenth symposium on thermophysical properties. Colorado USA, 2000, p. 55.
41. S.Astanov, N.Nizamov, "Spektroskopie study of natural food dyes" Proceedings of the international conference "Achievements of biotechnology for the future of mankind" Samarkand, June 11-18, 2001, p
42. Астанов С.Х. Спектроскопическое проявление образования разнородных ассоциатов в растворах пищевых красителей. Тезисы докладов второй национальной конференции по молекулярной спектроскопии (с международным участием) Самарканд, 8-10 октября 2001, с.34
43. Nizamov N., Astanov S. The spectral-luminescent study of natural food dyes. Abstract of book //Florida 2002. P141.

ОЗИҚ-ОВҚАТ БЎЁҚЛАРИ МОЛЕКУЛАЛАРИНИНГ ФОТОНИКАСИ

Астанов Солих

Ишнинг асосий мақсади: озик-овқат саноатида кенг ишлатиладиган буюқларнинг эритмалари ва пленкаларида молекуляр ассоциация, комплекслар ҳосил бўлишини ва улар ишгиригида вужудга келадиган физик жараёнларнинг спектроскопик таъқққ қилиш ҳамда олинган натижаларини амаиёсида қўлданан иборат. Озик-овқат саноатида ишлатиладиган буюқлар ва уларга ўхшаш молдаларнинг турли табиати эригувчиларда кенг концентрация ва температура (4,5 – 370 К) оралигида олиб борилган спектроскопик таъқққотлар натижалари ва уларнинг таъқққли асосида қўйидаги натижа ва хулосаларга эришилди.

1. Ўрганилган молдалар молекулалари учун экетинция коэффициент ва оптик активлик қийматлари, флуоресценция ва фото ўзгаришларнинг квант чиқишлари, осцилятор куши, соф электрон ўтиш частоталари аниқланди.

2. Молекулар тузилиши ва эригувчи хоссаларига боғлиқ ҳолда молдалар ютилиши ва флуоресценция қўбилиятларининг камайиши, мономер молекулаларининг спектрига нисбатан гипсо ва багохром кенгайиш ҳамда гиппохром эффектлар кузатилади. Ассоциация вақтида вужудга келадиган гиппохром эффект – озик-овқат буюқлар молекулаларининг уйғонган электрон сатҳларининг резонанс бўлиниши натижасида вужудга келиши аниқланди.

3. Уй ва ундан past температураларда озик-овқат буюқлари молекулаларининг люминесценция берувчи ассоциатларининг ҳосил бўлиши биринчи марта кузатилган. Люминесценция берувчи ассоциатларининг ютилиш ва люминесценция спектрлари мономер полосаларига нисбатан катта тўлқун узунлигида жойлашган.

4. Озик-овқат буюқлари молекулаларининг мураккаб ассоциатлари уларнинг димерларидан ташкил тоналани аниқланди. Бу агрегатларда димер молекулаларининг текисликлари орасидаги бурчак 90° бўлиб, агрегациянинг ўсиши йўналишидаги ўқига нисбатан 45° ли бурчак ҳосил қилади.

5. Озик-овқат буюқлари молекулаларининг мураккаб ассоциатлари иннасимон тузилишга эга эканлиги аниқланди. Бу ассоциатлар Ернинг гравитацион майдони таъсирида маълум тартибда жойлашадилар. Ассоциацияланган молекулаларнинг релаксация вақти ва унинг характери ассоциацияга кирувчи мономер молекулаларининг массасига боғлиқлиги аниқланди.

6. Озик-овқат буюқлари молекулаларининг ассоциатлари учун экситон ютилиш полосаларининг ўрни ва унинг ярим кенглигининг

қиймати аниқланди. А.С.Давидовнинг экситон назариясига асосан мономер ва димер молекулаларининг электрон ўтиш энергияси, экситонларнинг резонанс яшап вақти ҳамда димер элементар илейкасида асосий ва уйғонган молекулаларининг ўзаро таъсир энергияларининг айирмаси ва бошқа физикавий параметрлар аниқланди.

7. Озик-овқат буюқлари ва унга ўхшаш бўлган молдалар молекулалари учун уйғонган электрон энергиясининг сарф бўлиш йўллари аниқланди:

- беталаин, антоциан ҳосилалари учун - флуоресценция ва синглет кислород сенсбилизацияси;

- каротиноид, ари.төтилен ва арилполиенлар ҳосилалари учун - ички конверсия, изомеризация, конформация ва сенсбилизацияланган кислород молекуласининг люминесценцияси;

- флавои, дифенилбутадиен ва дифенилгекса триен ҳосилалари учун - флуоресценция ва ички конверсия.

8. Антоциан, беталаин ва флавои молекулаларининг мономер ва ассоциатларини фото ва термодеструкцияси аниқланган. Фотодеструкциянинг квант чиқиши антоциан ҳосилалари молекулалари учун кичик бўлиб, беталаин ҳосилалари учун эса катта қийматларга эга эканлиги кўрсатилган. Буюқлар молекулаларининг фотодеструкцияси сенсбилизацияланган кислород молекуласи орқали ўтиши исботланган.

9. Турли молекулалардан ташкил тоналган ассоциатлар комплексларининг ҳосил бўлиши ҳамда ИК ва лазер нурлар таъсири озик-овқат буюқларининг фото ва термостабиллигининг ошишига олиб келиши аниқланди. Эритмалардан молекуляр кислородни ҳайдап йўли билан озик-овқат пигмент ва витаминларнинг фото ва термостабиллигининг ошишига эришилди, бунинг натижасида буюқларнинг сақланиш мудлати 3-4 мартагабага кўпайиши аниқланди.

10. Ламинар гидродинамик оқим шароитида чизиқли ва айланма дихроизм спектрларини олиш имкончилиги берувчи спектрфотометрик қюветалар ишлаб чиқарилди ва патентлаштирилди.

PHOTONICS OF FOOD DYES MOLECULES

Astauov Solikh

The main purpose of the work is to invent the molecular association in the solution and pellicle of dyes widely using in food industry, formation of complexes and physical processes which are formed by the means of them and applying the received results to the practice. The following results and conclusions are obtained by the result of spectroscopic researches conducted in the wide range of concentrations and temperatures (4.5 – 370 K) for dyes and related to them substances used in food industry and on practice.

1. For the molecules of studied substances the coefficient of extinction and meaning of optical activity, quantitative output of fluorescence and photo-transformation, force of oscillator, frequencies of pure electronic transition were determined.

2. Structure of molecules and absorption of substances according to the properties of solvent, decrease of absorptive and fluorescent abilities, gipso and bathochromic widening of the spectrum by the comparison with monomer molecules are observed. It was determined that hypochromic effect, observed in the association of molecules was stipulated by the resonance splitting of excited electronic levels of the molecules of food dyes.

3. The formation of the luminescent associates in binary solvents of food dye molecules at the room temperature was observed. Absorption and luminescence bands of associates are placed in side of high length in comparison with those for monomer molecules.

4. It was established that the complicated associates of food dyes are formed by their dimers. In this case the angle between flatness of dimers in the aggregate is 90° , and in the respect of the axis of aggregate growth is 45° .

5. It was shown that the complicated associates of food dyes have needle-shaped structure. These associates are put under the influence of gravitational field of the Earth. Time and character of the relaxation in the ordering of the associates depends on the molecular mass of the monomer molecules.

1. Half width and position of exciton bands of the associates of food dyes molecules were determined. On base of Davidov's molecular excitons theory the electron transition energies in the dimer and monomer, the interaction energy difference of excited and non-excited molecule in elementary cell of dimer molecule, the resonant life-time of exciton and other parameters of the associates were calculated.

2. Main ways of desactivation, and excitation energy for food dyes molecules and compounds related to them were established:

- for derivatives of corotinoids, arilethilenes and arilpolienes - inner conversion, isomerization, conformation and luminescence of the molecules of sensibilized oxygen;
- for derivatives of betalaine and antociane – fluorescence and sensibilization of singlet oxygen;

- For derivatives of flavon, difenilbutadiene and difenilgecsatriene - fluorescence and inner conversion.

8. Photo and thermodestruction of monomer and associates of the molecules of antociane, betalaine and flavon were defined. It was shown that quantum output of photodestruction is low for the molecules of antociane and it had big meaning for the derivatives of betalaine. It was proved that the photodestruction of molecules of dyes pass through the sensibilized molecular oxygen.

9. It was shown, that the formation of the complexes containing different molecules, IR and laser irradiation cause the rise of photo and thermostability of food dyes. The rise of photo and thermostability of food pigments and vitamins was achieved by pumping the molecular oxygen out of the solution, as a result of this it was determined that term of the keeping of dyes increased 3-4 times.

10. Spectrophotometric cells, allowing obtaining the spectra of circular and linear dichroism in the conditions of laminar hydrodynamic stream were worked out and patented.

Handwritten signature

30.11.2002 йилда босишга рухсат этилди.
№ 610 буюртма, 2,0 босми табоқ,
ҳажми 60x84 1,16. Адади 100 нусха

СамДУ Нашир-матбаа маркази босмахонасида чоп этилди.
703004, Самарқанд ш., Университет хиёбони, 15.