

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 544.183

СОРБЦИЯ 3-РУТИНОЗИД-5,7,3',4'-ТЕТРАГИДРОКСИФЛАВОНА
ПИРОГЕННЫМ ОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ ИЗ ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ
РАСТВОРОВ

© 2019 г. В. Н. Барвинченко^{a,*}, Н. А. Липковская^a

^a Национальная академия наук Украины, Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко, Киев, Украина

* e-mail: vbarvinchenko@gmail.com

Поступила в редакцию 21.01.2019 г.

После доработки 21.01.2019 г.

Принята к публикации 12.02.2019 г.

Изучена сорбция рутина на оксиде алюминия из водно-этанольных растворов в области физиологических значений рН. Найдено, что сорбция начинается при $\text{pH} > 3$ и достигает максимальных значений в нейтральной среде. Установлено, что изотерма сорбции рутина относится к Н-типу, характерному для хемосорбции. Показано, что рутин сорбируется на оксиде алюминия за счет взаимодействия пары расположенных рядом гидроксильной и карбонильной групп с недиссоциированной $\equiv\text{AlOH}$ -группой, что приводит к образованию на поверхности сорбента хелата, аналогичного комплексу с Al (III) в растворах.

Ключевые слова: сорбция, рутин, оксид алюминия, спектральные свойства, хелатные комплексы

DOI: 10.1134/S0044453719120033

Рутин (3-рутинозид-5,7,3',4'-тетрагидрокси-флавоноид, R_t) – представитель подкласса растительных флавоноидов, которые характеризуются высокой фармакологической и антиоксидантной активностью [1–3], он входит в состав биологически активных добавок, лекарственных препаратов и пищевых продуктов [4, 5]. Для выделения и концентрирования флавоноидов из объектов растительного происхождения преимущественно используют методы жидкостной и последующей твердофазной экстракции с использованием модифицированных силикагелей и полимеров в качестве сорбентов [6–8].

Ранее нами было установлено, что сорбция рутина, незначительная на высокодисперсном кремнеземе (0.1×10^{-6} моль/г или 2%), может возрастать до 75–80% при образовании им с декаметоксином, мирамистином или этонием супрамолекулярных комплексов [9, 10], которые эффективно сорбируются за счет ионного взаимодействия между положительно заряженными атомами азота данных катионных поверхностно-активных веществ и отрицательно заряженными диссоциированными силанольными группами поверхности. Более перспективным сорбентом представляется оксид алюминия, поскольку можно было предположить, что комплексообразование будет играть существенную роль при сорбции рутина, способного образовать

хелатные комплексы с ионами алюминия [11] в растворах.

Действительно, в работах [12–14] была показана эффективность оксида алюминия при сорбции производных пирокатехина, в частности, пирокатехинового фиолетового, бромпирогаллолового красного и тайрона, содержащих 1,2-дигидрокси-фенильный остаток, который играет роль якорной группировки при модифицировании поверхности. Авторы предполагают, что основную роль при закреплении данных органических аналитических реагентов играет образование поверхностного комплекса подобно тому, как происходит комплексообразование в растворе, однако экспериментальные доказательства в работах приведены не были.

Цель настоящей работы – изучение закономерностей сорбции на поверхности оксида алюминия полифункционального органического соединения рутина в зависимости от концентрации и кислотности его водно-этанольных растворов в диапазоне физиологических значений рН, установление взаимосвязи между процессами комплексообразования с ионами алюминия в растворе и на поверхности сорбента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали пирогенный оксид алюминия Aeroxide Alu C с размером частиц 13 нм

и удельной поверхностью 100 м²/г (Evonik Degussa AG) в форме 0.05%-ной водной дисперсии (ионная сила 0.01 н.), которую готовили перемешиванием навесок сорбента (0.25 г) и NaCl (0.29 г) с водой (500 мл) магнитной мешалкой в течение 2 ч. Исходные растворы рутина (Sigma) готовили растворением точных навесок в этаноле. Растворы хлористоводородной кислоты и щелочи готовили из концентрированных HCl и NaOH марки “ч. д. а.” Все исследования проводили в 40%-ном растворе этанола, который обеспечивал стабильность растворов малорастворимого в воде Рт.

Электронные спектры растворов рутина до и после смешивания с дисперсией оксида алюминия измеряли на спектрофотометре Specord M-40 (Karl Zeiss Jena, Германия) в ячейке для мутных растворов в кварцевых кюветах. С целью устранения влияния фона на аналитический сигнал использовали метод гетерохроматической экстраполяции при двух длинах волн [15]. Кислотность растворов до и после сорбции контролировали с помощью стеклянного электрода универсального иономера Hanna instruments HI 221.

Адсорбцию рутина на поверхности оксида алюминия изучали в статических условиях, для чего 10 мл раствора Рт в соответствующей концентрации смешивали с 10 мл 0.05%-ной водной дисперсии сорбента, устанавливали необходимое значение pH раствора, перемешивали до установления равновесия (2 ч при 20°C) и измеряли спектр поглощения дисперсии ($A_{\text{дисп}}$). Равновесный раствор отделяли центрифугированием (8000 об./мин, 15 мин) и измеряли его спектр ($A_{\text{[C]}}$). Спектр поглощения сорбированного на оксиде алюминия рутина (A^s) определяли как разность:

$$A^s = A_{\text{дисп}} - A_{\text{[C]}}$$

В качестве образца сравнения использовали дисперсию чистого оксида алюминия, проведенную через все те же стадии, что и исследуемые образцы.

Принимая во внимание, что спектральные характеристики рутина постоянны при pH < 3 [16], его равновесную концентрацию определяли по собственному поглощению в кислой среде, для чего в центрифугат добавляли раствор 1 н. HCl до установления pH 2.5 ± 0.2 , измеряли поглощение этого раствора (A) и рассчитывали равновесную концентрацию, исходя из молярного коэффициента поглощения рутина ($\epsilon_{360} = 18710$), который определяли экспериментально для этих условий.

Степень извлечения (E , %) и величину сорбции (a , моль/г) рассчитывали по формулам:

$$E = (C - [C]) \times 100 / C,$$

$$a = (C - [C])V / m,$$

где C и $[C]$ – соответственно исходная и равновесная концентрации рутина, М; V – объем раствора, л; m – масса сорбента, г.

Изотерму сорбции анализировали с использованием уравнения Ленгмюра:

$$a = a_{\infty} k[C] / (1 + K[C]), \quad (1)$$

где a_{∞} – величина предельной сорбции, моль/г; K – константа равновесия сорбционного процесса, л/моль. В линейной форме уравнение (1) имеет вид:

$$[C]/a = 1/a_{\infty} K + [C]/a_{\infty}. \quad (2)$$

Построенный в координатах $[C]/a$ от $[C]$ график представляет собой прямую линию, исходя из параметров которой рассчитывали величины предельной сорбции a_{∞} и константу равновесия сорбционного процесса K .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Дисперсия оксида алюминия в области исследуемых концентраций (0.025%) обладает высокой седиментационной устойчивостью и достаточной прозрачностью. Это дало возможность исследовать в одних и тех же экспериментальных условиях спектральные характеристики рутина в растворах и на поверхности сорбента, т.е. спектральные свойства сорбированного на оксиде алюминия рутина ($\text{Рт}/\text{Al}_2\text{O}_3$) изучали на основе данных прямого измерения оптической плотности дисперсии оксида алюминия в растворах рутина. На рис. 1 в качестве примера приведены спектры поглощения дисперсии оксида алюминия в присутствии рутина (кривая 1) и соответствующего равновесного раствора после сорбции (кривая 2), а также спектр поглощения $\text{Рт}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (кривая 3) как разность спектров (1) и (2). Из рис. 1 видно, что спектр сорбированного рутина сдвинут относительно его спектра в растворе в длинноволновую область на 40 нм. Такой значительный bathochromic сдвиг может быть обусловлен образованием поверхностных комплексов Рт с оксидом алюминия, аналогичных комплексам с ионами Al(III) в растворах.

При исследовании сорбционных взаимодействий в гетерогенной системе “оксид алюминия–раствор рутина” необходимо учитывать все возможные реакции, происходящие в растворе сорбата и на поверхности сорбента. Исходя из этого, была изучена зависимость сорбции рутина от pH растворов, поскольку кислотность среды – важный параметр сорбционного процесса для соединений, содержащих гидроксильные группы. Учитывая, что при pH > 8 флавоноиды постепенно окисляются кислородом воздуха, сорбцию Рт изучали в диапазоне pH 2–7. Сорбция рутина начинается при pH > 3 и достигает максимальных

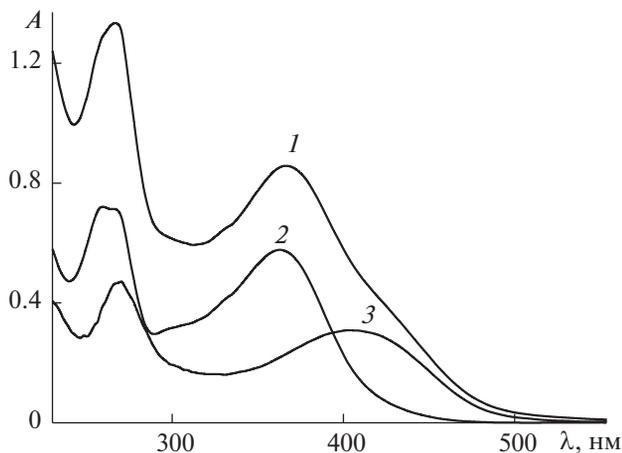


Рис. 1. Спектры поглощения дисперсии оксида алюминия в присутствии рутина (1), равновесного раствора после адсорбции (2) и рутина на поверхности Al_2O_3 (3); $C_0 = 1 \times 10^{-4}$ М; образец сравнения – дисперсия оксида алюминия.

значений в области рН 6–7 (рис. 2, кривая 1), свидетельствуя о том, что с повышением рН раствора равновесие смещается в сторону образования поверхностных комплексов.

Для установления факторов, влияющих на рН-зависимость сорбции рутина, было проанализировано состояние поверхностных групп оксида алюминия в условиях эксперимента. Известно, что поверхность Al_2O_3 амфотерна и, в соответ-

ствии с положениями теории комплексообразования [17], ее заряд меняется при взаимодействии с протонами водного раствора. Такие равновесия протонирования и депротонирования поверхностных групп $\equiv\text{AlOH}$ описываются уравнениями:



и характеризуются константами $\text{p}K_1$ и $\text{p}K_2$, величины которых, согласно [18, 19], составляют 6.8 и 9.2 соответственно. На основе приведенных значений констант были построены диаграммы распределения относительной доли (α) поверхностных групп оксида алюминия (рис. 2): протонированных $\equiv\text{AlOH}_2^+$ (кривая 2), недиссоциированных $\equiv\text{AlOH}$ (кривая 3) и депротонированных $\equiv\text{AlO}^-$ (кривая 4) в зависимости от рН раствора. Распределение молекулярной и депротонированной форм рутина в растворах (рис. 2, кривые 5 и 6) было рассчитано исходя из найденного нами значения его первой термодинамической константы диссоциации ($\text{p}K_1 = 7.21$ [16]).

Как видно из рис. 2, рутин практически не сорбируется оксидом алюминия в области существования на поверхности протонированных групп $\equiv\text{AlOH}_2^+$ ($\text{pH} < 2.5$). Величина сорбции P_t начинает расти с увеличением относительной доли недиссоциированных $\equiv\text{AlOH}$ -групп, причем эта зависимость (кривая 7) линеаризуется с высоким коэффициентом корреляции $R = 0.985$ и свиде-

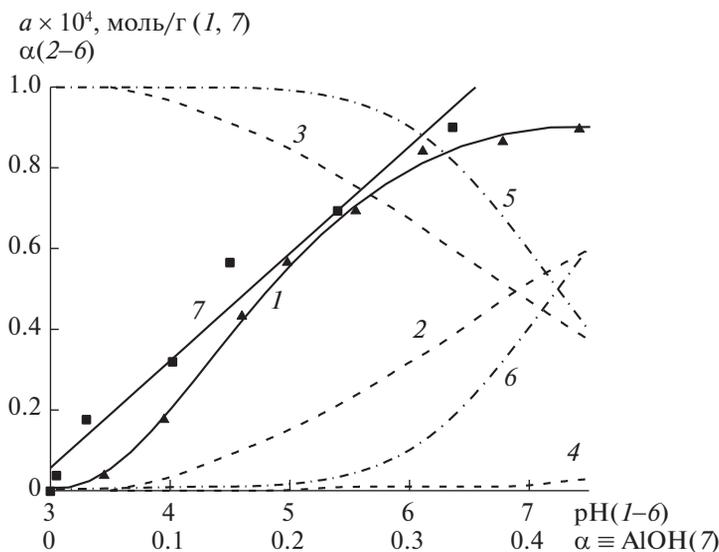


Рис. 2. Сорбция рутина (1), распределение на поверхности оксида алюминия протонированных $\equiv\text{AlOH}_2^+$ (2), недиссоциированных $\equiv\text{AlOH}$ (3) и депротонированных $\equiv\text{AlO}^-$ (4) групп [17, 18]; распределение молекулярной (5) и депротонированной (6) форм рутина в растворе в зависимости от рН; зависимость сорбции рутина от относительной доли $\equiv\text{AlOH}$ -групп (7).

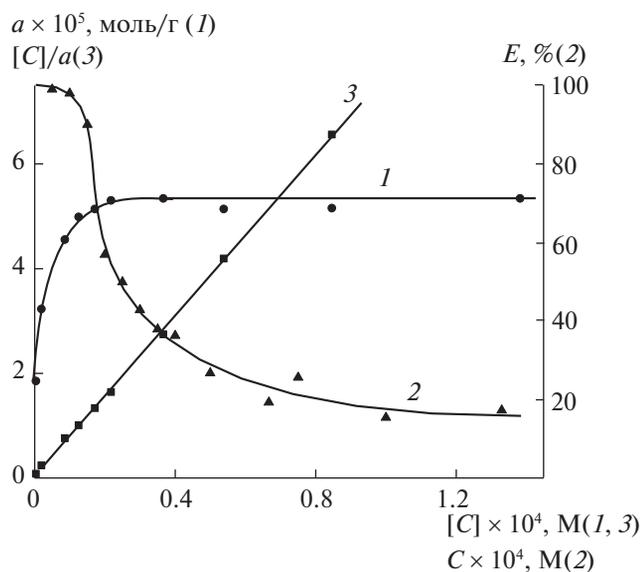


Рис. 3. Изотерма сорбции (1) и степень извлечения (2) рутина оксидом алюминия; изотерма сорбции рутина в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра (3); pH 6.5 ± 0.2 .

тельствует о том, что на поверхности оксида алюминия рутин взаимодействует именно с $\equiv\text{AlOH}$ -группами поверхности.

Исследование зависимости сорбции рутина от его концентрации в водно-этанольных растворах проводили при pH 6.5 ± 0.2 , т.е. в области максимальной сорбции. Приведенную на рис. 3 (кривая 1) изотерму сорбции рутина можно отнести к Н-типу, поскольку в области низких концентраций она имеет практически вертикальный участок, где $a > 0$ при $[C] \sim 0$. Как видно из рис. 3 (кривая 2), рутин извлекается из раствора на 95–100% при его исходной концентрации $< 1 \times 10^{-5}$ М, что важно с точки зрения разработки методик его количественного выделения из препаратов лекарственных растений, в которых его содержание, как правило, незначительно.

Изотерму сорбции рутина анализировали с использованием уравнения Ленгмюра (уравнения (1), (2)). Построенный в координатах $[C]/a$ от $[C]$ график 3 представляет собой прямую линию ($R = 0.990$), исходя из параметров которой была рассчитана величина максимальной сорбции рутина ($a_\infty = 5.2 \times 10^{-5}$ моль/г), полностью совпавшая с экспериментально полученным значением, а также константа равновесия адсорбционного процесса ($K = 1.0 \times 10^6$ л / моль).

Для выяснения механизма взаимодействия рутина с поверхностью оксида алюминия были проведены спектральные исследования его комплексообразования с раствором хлорида алюминия в тех же экспериментальных условиях, что и при

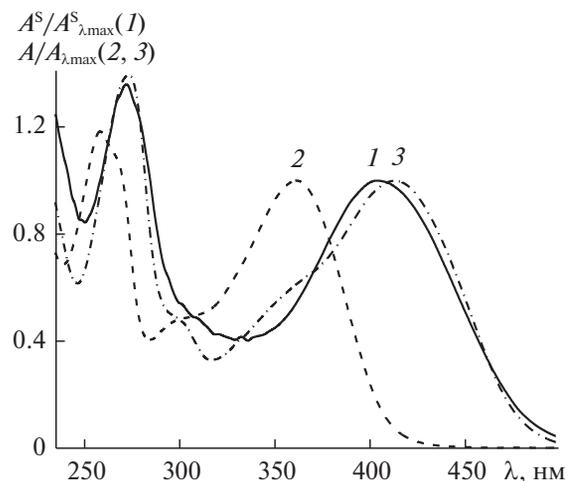


Рис. 4. Нормированные спектры поглощения рутина на поверхности оксида алюминия (1); в растворах в отсутствие (2) и в присутствии Al(III) (3); $\lambda_{\text{max}} = 404$ (1), 361 (2), 413 нм (3); $a = 5.1 \times 10^{-5}$ моль/г (1); $C_{\text{Pт}} = 5 \times 10^{-5}$ М (2, 3), $C_{\text{Al(III)}} = 5 \times 10^{-5}$ М, pH 6.5.

изучении сорбции. На рис. 4 приведены нормированные спектры поглощения $\text{Pт}/\text{Al}_2\text{O}_3$ при величине поверхностной концентрации рутина $a = 5.1 \times 10^{-5}$ моль/г (кривая 1), соответствующей области максимальной сорбции, а также растворов Pт в отсутствие AlCl_3 (кривая 2) и после его введения (кривая 3).

В видимой области спектр поглощения раствора рутина имеет максимум при 361 нм (кривая 2), который после введения Al(III) батохромно смещается до 413 нм (максимум, характеризующий комплекс Pт с алюминием в данной системе при данном pH). Спектр поглощения рутина на поверхности оксида алюминия ($\lambda_{\text{max}} = 404$ нм) в целом совпадает со спектром поглощения комплекса в растворе, а незначительный гипсохромный сдвиг максимума может быть связан с наличием большого гидрофильного заместителя рутинозы, который влечет за собой изменение пространственного расположения отдельных фрагментов молекулы рутина при сорбции на поверхности оксида алюминия и соответственно к нарушению системы π -конъюгированных связей [20]. Такая же закономерность наблюдается и для полосы в ультрафиолетовом диапазоне. Найденное совпадение спектральных характеристик может быть доказательством образования рутином комплекса на поверхности оксида алюминия, аналогичного комплексу в растворе с Al(III).

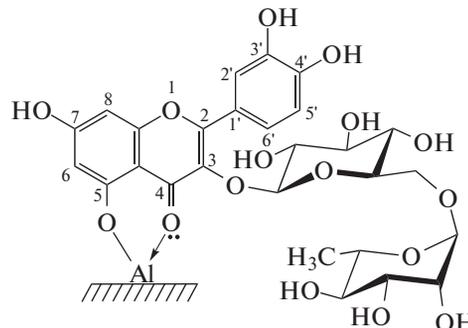
Молекула рутина имеет два потенциальных сайта, способных образовывать хелатные комплексы с ионами алюминия, положение которых определяется наличием двух пар расположенных

рядом функциональных групп. Так, пара 3'-ОН и 4'-ОН (пирокатехиновая группа) рассматривается некоторыми исследователями как наиболее вероятный центр связывания ионов металлов [21, 22]. Однако это касается только щелочной среды, в которой происходит депротонирование 3'- и 4'-гидроксильных групп. В хелатообразовании также может принимать участие пара групп 5-ОН и 4-С=О. Поскольку начальной стадией комплексообразования является электрофильная атака иона металла на молекулу флавоноида, большое значение имеет распределение электронной плотности в лиганде, в частности, величина зарядов на атомах кислорода, где электронная плотность максимальна.

Анализ взаимосвязи “структура–реакционная способность” дает основание утверждать, что наибольший отрицательный заряд в молекуле рутина расположен на атоме кислорода 4-карбонильной группы. Действительно, результаты теоретических расчетов методом РМЗ (программа Мораса 6.0) энтальпий образования монолигандных комплексов со структурно однотипным флавоноидом кверцетином, отличающимся от рутина только отсутствием заместителя в положении 3, показали [23], что энергия связывания ионов алюминия функциональными группами его молекулы уменьшается в ряду группировок: 3-ОН и 4-С=О > 4-С=О и 5-ОН > 3'-ОН и 4'-ОН. Следует отметить, что в наших экспериментальных условиях (рН ≤ 7) 3'- и 4'-ОН группы в комплексообразовании не задействованы. Это имеет принципиальное значение для сохранения антиоксидантной активности рутина на поверхности Al₂O₃. Данное предположение подтвердили положительные пробы на антиоксидантную активность образцов оксида алюминия с сорбированным рутином, проведенные с применением реактива Фолина.

Следует отметить, что хелатные комплексы органических реагентов с ионами металлов образуются в той области рН, где последние гидролизуют с образованием гидроксокомплексов. Учитывая, что катионы Al³⁺ в кислой водной среде образуют аквакомплексы [Al(OH₂)₆]³⁺, а уменьшение концентрации катионов Н⁺ в реакционной среде обуславливает ступенчатое образования гидроксидных комплексов общей формулы [Al(OH)_n(OH₂)_{6-n}]⁽³⁻ⁿ⁾⁺ [24], можно утверждать, что рутин при наших экспериментальных условиях в растворах взаимодействует с гидроксидными комплексами хлорида алюминия, а на поверхности — с нейтральными ≡AlОН-группами оксида алюминия. Как известно, при комплексообразовании в растворе Al(III) образует ковалентную связь с кислородом 5-ОН-группы рутина (что подтверждается появлением полосы в ИК-спектрах при 400–650 см⁻¹ [25]) и координационную с кисло-

родом карбонильной группы 4-С=О, в результате чего замыкается шестичленный цикл. По-видимому, при сорбции на оксиде алюминия протекает аналогичное хелатообразование, поскольку спектральные характеристики комплексов в растворе и на поверхности совпадают:



Таким образом, показано, что рутин сорбируется на оксиде алюминия за счет взаимодействия пары расположенных рядом гидроксильной и карбонильной групп с недиссоциированной ≡AlОН-группой, что приводит к образованию на поверхности сорбента хелата, аналогичного комплексу с Al(III) в растворах. Предложенный механизм подтверждается Н-типом изотермы сорбции, характерным для хемосорбции. Найденные закономерности и параметры сорбции позволяют выработать практические рекомендации по использованию оксида алюминия в качестве сорбента для извлечения и концентрирования рутина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang W.Y., Sun C.X., Mao L.K. et al. // Trends. Food Sci. Technol. 2016. V. 56. P. 21.
2. Тараховский Ю.С., Ким Ю.А., Абдрашилов Б.С., Музафаров Е.Н. Флавоноиды: биохимия, биофизика, медицина. Пушино: Synchrobook, 2013.
3. Chen C., Zhou J., Ji C. // Life Sci. 2010. V. 87. P. 333.
4. Wach A., Pyrzyska K., Biesaga M. // Food Chem. 2007. V. 100. № 2. P. 699
5. Яшин Я.И., Рыжнев В.Ю., Яшин А.Я., Черноусова Н.И. Природные антиоксиданты. Содержание в пищевых продуктах и влияние их на здоровье и старение человека. М.: ТрансЛит, 2009.
6. Naczek M., Shahidi F. // J. Chromatogr. A. 2004. V. 1054. P. 95.
7. Rijke E., Out P., Niessen W.M.A. et al. // Trends. Food Sci. Technol. 2016. V. 56. P. 21.
8. Дмитриенко С.Г., Кудринская В.А., Аняри В.В. // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. С. 340 (Dmitrienko S.G., Kudrinskaya V.A., Anyari V.V. // Russ. J. Anal. Chem. 2012. V. 67. № 4. P. 299).
9. Барвинченко В.Н., Липковская Н.А., Федянина Т.В., Ругаль А.А. // Коллоид. журн. 2014. Т. 76. № 2. С. 157 (Barvinchenko V.N., Lipkovskaya N.A., Fedyanina T.V., Rugal' A.A. // Colloid J. 2014. V. 76. № 2. С. 139).

10. Липковская Н.А., Барвинченко В.Н. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 9. С. 1416 (*Lipkovskaya N.A., Barvinchenko V.N.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. V. 92 № 9. P. 1706).
11. Тихомирова Т.И., Кубышев С.С., Иванов А.В. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 8. С. 1366 (*Tikhomirova T.I., Kubyshev S.S., Ivanov A.V.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2013. Т. 87. № 8. С. 1357).
12. Тихомирова Т.И., Кубышев С.С., Иванов А.В., Нестеренко П.Н. // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 7. С. 1360 (*Tikhomirova T.I., Kubyshev S.S., Ivanov A.V., Nesterenko P.N.* // Russ. J. Phys. Chem. 2009. Т. 83. № 7. P. 1208).
13. Jiang L., Gao L. // Materials Chemistry and Physics. 2003. V. 80. P. 157.
14. Pełal A., Puryńska K. // Food Anal. Methods. 2014. V. 7. P. 1776.
15. Бернштейн И.Я., Каминский Ю.Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.: Химия, 1986.
16. Липковская Н.А., Барвинченко В.Н., Федянина Т.В., Ругаль А.А. // Журн. прикл. спектроскопии. 2014. Т. 81. С. 589 (*Lipkovskaya N.A., Barvinchenko V.N., Fedyanina T.V., Rugal' A.A.* // J. Appl. Spectros. V. 81. № 4. P. 644).
17. Westall J.C., Hohl H. // Adv. Colloid Interface Sci. 1980. V. 12. P. 265.
18. Tombácz E., Szekeres M. // Langmuir. 2001. V. 17. P. 1411.
19. Tombácz E., Szekeres M., Klumpp E. // Langmuir. 2001. V. 17. P. 1420.
20. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Высш. школа, 1971.
21. Malešev D., Kuntić V. // J. Serb. Chem. Soc. 2007. V. 72. P. 921.
22. Cornard J.P., Merlin J.C. // J. Inorg. Biochem. 2002. V. 92. P. 19.
23. Рошаль А.Д., Сахно Т.В. // Вестн. ХНУ. 2002. № 532. Химия. Вып. 7 (30). С. 237.
24. Gregory J., Duan J. // Pure Appl. Chem. 2001. V. 73. P. 2017.
25. De Souza R.F.V., De Giovanni W.F. // Spectrochim. Acta Part A. Mol. Biomol. Spectrosc. 2005. V. 61. № 9. P. 1985.