

УДК 544.183

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КВЕРЦЕТИНА С ВЫСОКОДИСПЕРСНЫМ ОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНОЙ СРЕДЕ

© 2019 г. Н. А. Липковская¹, *, В. Н. Барвинченко¹¹Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев-164, 03164 Украина

*e-mail: lipkovska@ukr.net

Поступила в редакцию 09.01.2019 г.

После доработки 13.02.2019 г.

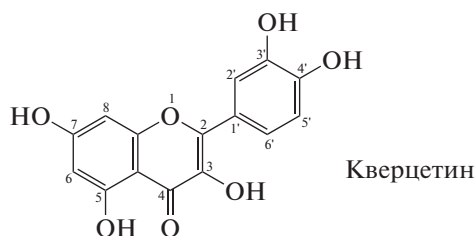
Принята к публикации 19.02.2019 г.

Проведены комплексные адсорбционные и спектральные исследования взаимодействия природного флавонола кверцетина с высокодисперсным оксидом алюминия в водно-этанольной среде. Показано, что сорбция кверцетина на оксиде алюминия начинается при $\text{pH} > 2.5$ и достигает максимальных значений в нейтральной среде, коррелируя с содержанием недиссоциированных поверхностных групп $\equiv\text{AlOH}$. Изотерма сорбции кверцетина относится к Н-типу, характерному для хемосорбции. Совпадение спектральных характеристик флавонола на поверхности высокодисперсного оксида алюминия и в растворах, содержащих ионы Al(III) , свидетельствует об образовании однотипных хелатных комплексов в этих системах.

DOI: 10.1134/S0023291219040086

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время все больше внимания уделяется выделению из растительного сырья и определению биоактивного флавонола кверцетина (**Кв**, **Qu(OH)₅**), который благодаря своей высокой фармакологической активности [1–3] входит в состав биологически активных добавок, лекарственных препаратов и пищевых продуктов [4, 5]. Молекула Кв состоит из двух ароматических колец (А и В), которые связаны кислородсодержащим гетероциклом (кольцо С).



Согласно литературным данным [6–8], для концентрирования и определения индивидуальных флавонолов или их смесей в водных и водно-этанольных экстрактах применяют преимущественно сорбционно-хроматографические методы с использованием модифицированных силикагелей, полимерных сорбентов (полистирол, пенополиуретан), высокоосновных анионообменников, высокоупорядоченных наноструктурированных мезопористых материалов, в частности, полиме-

ров с молекулярными отпечатками Кв. Однако, наиболее перспективными промышленными сорбентами могут быть неорганические оксиды, в частности, диоксид кремния и оксид алюминия.

Ранее нами было установлено, что сорбция Кв из водных растворов на поверхности высокодисперсного кремнезема незначительна (5%), поскольку происходит только за счет образования водородных связей, но возрастает до 95% в составе положительно заряженных супрамолекулярных комплексов с катионными поверхностно-активными веществами (декаметоксином, мирамистином, этонием) [9, 10]. Более эффективным сорбентом может оказаться оксид алюминия, так как известно, что Кв способен образовывать в растворах хелатные комплексы с ионами алюминия [11]. Оксид алюминия является механически прочным, гидролитически устойчивым и доступным сорбентом. В растворах его поверхность подвергается гидратации с формированием на ней кислотных и основных, как lyonisовских, так и бренстедовских, центров [12], что обуславливает возможность взаимодействия Al_2O_3 с различными полифункциональными органическими соединениями по разным механизмам. Так, была показана возможность адсорбционного закрепления на поверхности оксида алюминия динатриевой соли 4,5-дигидроксibenзол-1,3-дисульфокислоты [13, 14], салициловой и сульфосалициловой кислот [14] при получении модифицированных

сорбентов для селективного извлечения ионов металлов из растворов. По мнению этих авторов, сорбция реагентов происходит преимущественно за счет электростатического взаимодействия с положительно заряженной поверхностью Al_2O_3 . Сведений о сорбции Кв, содержащего карбоксильную и пять гидроксильных групп, что предполагает возможность нескольких механизмов связывания с поверхностью оксида алюминия, в научной литературе нами обнаружено не было.

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

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали высокодисперсный пирогенный оксид алюминия Aeroxide Alu C с размером частиц 13 нм и удельной поверхностью $100 \text{ м}^2/\text{г}$ (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 кверцетина (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 Кв.

Электронные спектры поглощения растворов Кв 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 кюветках. 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.

Сорбцию Кв на поверхности оксида алюминия изучали в статических условиях, для чего 10 мл раствора Кв соответствующей концентрации смешивали с 10 мл 0.05%-ной водной дисперсии сорбента, задавали необходимое значение pH раствора, перемешивали до установления равновесия (2 ч при 20°C) и измеряли поглощение дисперсии ($A_{\text{дисп}}$). Равновесный раствор отделяли центрифугированием (8000 об./мин, 15 мин) и измеряли его поглощение ($A_{[\text{C}]}$). Поглощение сор-

бированного на оксиде алюминия кверцетина (A^s) определяли как арифметическую разницу:

$$A^s = A_{\text{дисп}} - A_{[\text{C}]}. \quad (1)$$

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 Кв являются постоянными при $\text{pH} < 3$ [16], его равновесную концентрацию определяли по собственному поглощению в кислой среде, для чего в центрифугат добавляли 1 н раствор HCl до установления $\text{pH} 2.5 \pm 0.2$, измеряли поглощение этого раствора (A) и рассчитывали равновесную концентрацию исходя из молярного коэффициента поглощения Кв ($\epsilon_{376 \text{ нм}} = 22194$), который был определен экспериментально для этих условий.

Величину сорбции (a , моль/г) рассчитывали по формуле $a = (C - [\text{C}])V/m$, где C и $[\text{C}]$, — соответственно, исходная и равновесная концентрации Кв (М), V — объем раствора (л), m — масса сорбента (г).

Изотерму сорбции анализировали с использованием уравнения Ленгмюра

$$a = a_{\infty}k[\text{C}]/(1 + k[\text{C}]), \quad (2)$$

где a_{∞} — величина предельной сорбции (моль/г), k — константа равновесия сорбционного процесса (л/моль).

В линейной форме уравнение (2) имеет вид

$$[\text{C}]/a = 1/a_{\infty}k + [\text{C}]/a_{\infty}. \quad (3)$$

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектральные свойства сорбированного кверцетина изучали путем непосредственного измерения оптической плотности дисперсии оксида алюминия, поскольку в области исследуемых концентраций (0.025%) она обладает высокой седиментационной устойчивостью и достаточной прозрачностью. Это дает возможность исследовать в одинаковых условиях спектральные характеристики Кв в растворах и на поверхности сорбента.

На рис. 1а приведены спектры поглощения дисперсии оксида алюминия в растворах Кв различной концентрации, которые представляют собой суммарные спектры поглощения сорбента и равновесного раствора. Видно, что при малых концентрациях Кв в спектрах наблюдается пре-

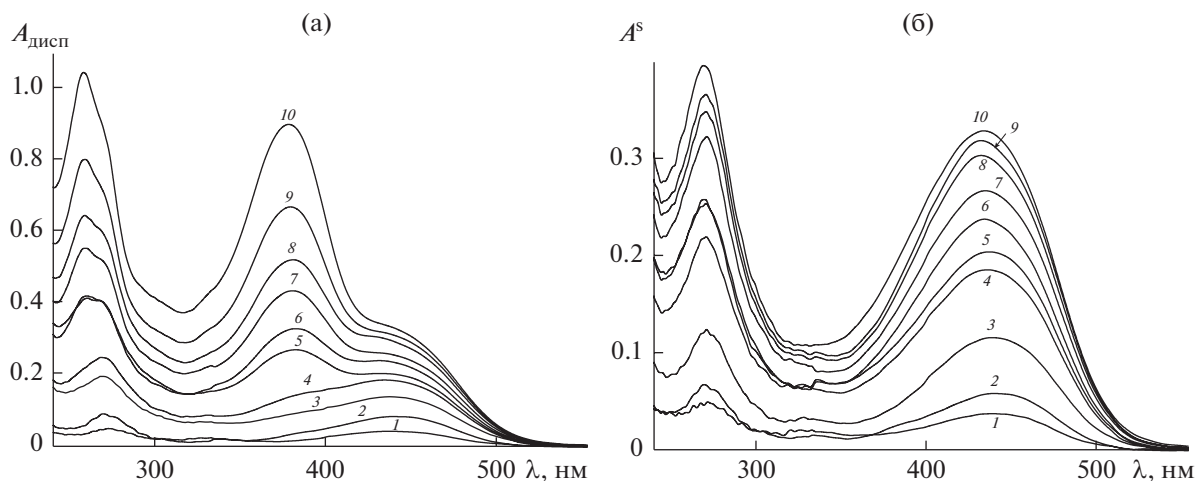


Рис. 1. Спектры поглощения: (а) дисперсии оксида алюминия в растворах Кв различной концентрации, (б) комплекса Кв на поверхности сорбента (Кв/Al₂O₃). Исходная концентрация Кв (10⁻⁵ М): 0.25 (1), 0.5 (2), 1.0 (3), 1.5 (4), 2.0 (5), 2.5 (6), 3.0 (7), 3.5 (8), 4.0 (9), 5.0 (10). Образец сравнения – дисперсия Al₂O₃; *l* = 1 см.

имущественно полоса с $\lambda_{\max} \approx 440$ нм, к которой при увеличении концентрации Кв в растворе добавляется его собственная полоса поглощения при данном значении pH ($\lambda_{\max} = 380$ нм). Центрифугирование дисперсии и последующее измерение поглощения равновесного раствора позволяет рассчитать по уравнению (1) спектры самого оксида алюминия с сорбированным Кв (Кв/Al₂O₃) – рис. 1б.

Можно видеть, что спектры Кв/Al₂O₃ (рис. 1б) сдвинуты относительно спектра Кв в растворе (рис. 1а) в длинноволновую область на 60 нм. Такой значительный батохромный сдвиг может быть обусловлен образованием поверхностных комплексов Кв с оксидом алюминия, аналогичных его комплексам с ионами Al(III) в растворах [11].

При исследовании сорбционных взаимодействий в гетерогенной системе “оксид алюминия–раствор Кв” необходимо учитывать все возможные реакции, происходящие в растворе сорбата и на поверхности сорбента. Исходя из этого была изучена зависимость сорбции Кв от pH растворов, поскольку кислотность среды является важным параметром сорбционного процесса для соединений, содержащих гидроксильные группы. Учитывая, что при pH > 8 флавонолы постепенно окисляются кислородом воздуха, сорбцию Кв изучали в диапазоне pH 2–7. Из данных, представленных на рис. 2 (кривая 1), видно, что сорбция Кв начинается при pH > 3 и достигает максимальных значений в области pH 6–7, что свидетельствует о том, что с повышением pH раствора равновесие смещается в сторону образования поверхностных комплексов Кв.

Для установления факторов, которые определяют зависимость сорбции от pH, было проана-

лизировано состояние поверхностных групп оксида алюминия в условиях эксперимента. Известно, что поверхность Al₂O₃ амфотерна, и, в соответствии с положениями теории комплексообразования [19], ее заряд изменяется при взаимодействии с протонами водного раствора. Такие равновесия протонирования и депротонирования поверхностных ≡AlOH-групп описываются уравнениями

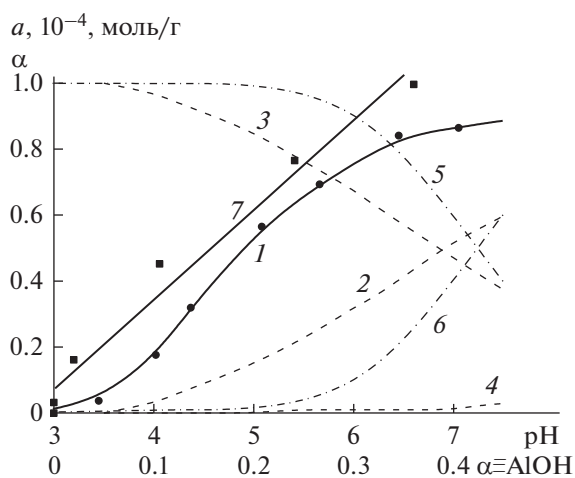


Рис. 2. Сорбция Кв (1), распределение на поверхности оксида алюминия протонированных $\equiv\text{AlOH}_2^+$ (2), недиссоциированных $\equiv\text{AlOH}$ (3) и депротонированных $\equiv\text{AlO}^-$ (4) групп [17, 18]; распределение молекулярной (5) и депротонированной (6) форм Кв в растворе в зависимости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

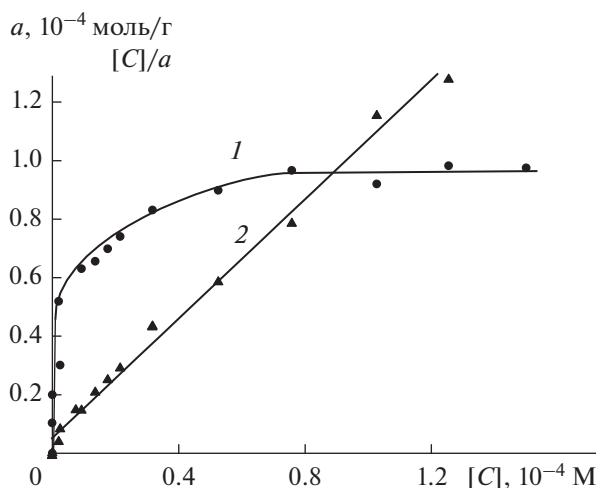
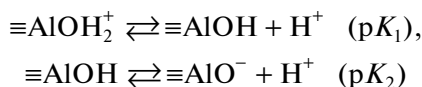
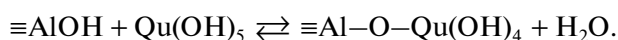


Рис. 3. Изотерма сорбции Кв на оксиде алюминия (1) и та же изотерма в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра (2); pH 6.5 ± 0.2 .



и характеризуются константами $\text{p}K_1$ и $\text{p}K_2$, величины которых, согласно [17, 18], составляют 6.8 и 9.2 соответственно. На основе приведенных значений констант были построены диаграммы распределения относительной доли (α) различных 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 pH раствора. Распределение молекулярной и депротонированной форм Кв 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 данных, приведенных на рис. 2, величина сорбции Кв начинает расти при $\text{pH} > 3$ пропорционально увеличению относительной доли недиссоциированных $\equiv\text{AlOH}$ -групп, причем эта зависимость (кривая 7) линеаризуется с высоким коэффициентом корреляции $R = 0.987$ и свидетельствует о том, что на поверхности оксида алюминия Кв взаимодействует именно с группами $\equiv\text{AlOH}$. Исходя из этого образование поверхностных комплексов можно описать следующим уравнением:



Исследование зависимости сорбции Кв от его концентрации в водно-этанольных растворах проводили при $\text{pH} 6.5 \pm 0.2$, т.е. в области максимальной сорбции. Приведенную на рис. 3 (кривая 1) изотерму сорбции Кв, можно отнести к

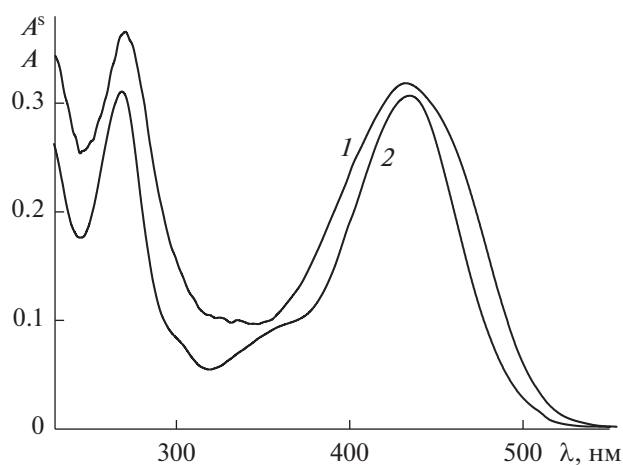


Рис. 4. Спектры поглощения комплексов Кв на поверхности оксида алюминия (1) и в растворе соли $\text{Al}(\text{III})$ (2); $a = 0.90 \times 10^{-4}$ моль/г (1); $C_{\text{Кв}} = C_{\text{Al}(\text{III})} = 5 \times 10^{-5}$ М (2), pH 6.5; $l = 1.0$ (1), 0.5 см (2).

Н-типу, поскольку в области низких концентраций она имеет практически вертикальный участок, где $a > 0$ при $[C] \approx 0$.

Изотерма сорбции была проанализирована с использованием модели Ленгмюра (уравнения (2), (3)). Построенный в координатах $[C]/a$ от $[C]$ график (кривая 2) представляет собой прямую линию, исходя из параметров которой были рассчитаны величина максимальной сорбции Кв ($a_\infty = 9.79$ ммоль/г), которая полностью совпала с экспериментальными данными (кривая 1), а также константа равновесия адсорбционного процесса ($k = 0.2 \times 10^6$ л/ммоль) и коэффициент корреляции ($R = 0.995$).

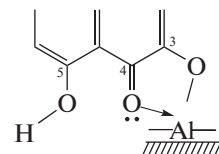
Для выяснения механизма взаимодействия Кв с поверхностью оксида алюминия были проведены спектральные исследования его комплексообразования с раствором хлорида алюминия в тех же экспериментальных условиях, что и при изучении сорбции. На рис. 4 приведены спектры поглощения комплексов Кв на поверхности Al_2O_3 при $a = 0.90 \times 10^{-4}$ моль/г (кривая 1), которая соответствует области максимальной сорбции, и в растворе AlCl_3 при соотношении концентраций Кв : $\text{Al}(\text{III}) = 1 : 1$ (кривая 2). Видно, что спектры Кв как на поверхности оксида алюминия, так и в растворе хлорида алюминия характеризуются одной и той же величиной $\lambda_{\text{макс}} = 434$ нм, что может являться доказательством образования комплексов одного типа.

Молекула Кв имеет несколько центров, потенциально способных образовывать хелатные комплексы с ионами алюминия; их положение определяется наличием пар расположенных рядом гидроксильной и карбонильной групп. Так, пара групп 3'-ОН и 4'-ОН кольца В (пирокатехиновая

группа) рассматривается некоторыми исследователями как наиболее вероятный центр связывания ионов металлов [20, 21]. Однако это касается только щелочной среды, в которой происходит депротонирование 3'- и 4'-гидроксильных групп. В хелатообразовании также могут принимать участие пары групп 3-ОН и 4-С=О или 5-ОН и 4-С=О. Поскольку начальной стадией комплексообразования является электрофильная атака иона металла на молекулу флавонола, 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 Кв расположен на атоме кислорода 4-карбонильной группы. Действительно, результаты теоретических расчетов методом РМЗ (программа Мораса 6.0) энтальпий образования монолигандных комплексов с Кв показали [22], что энергия связывания ионов алюминия с 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 ($\text{pH} \leq 7$) группы 3'- и 4'-ОН в комплексообразовании не задействованы, что имеет принципиальное значение для сохранения антиоксидантной активности Кв на поверхности Al_2O_3 . Это предположение подтвердили положительные пробы на антиоксидантную активность образцов оксида алюминия с сорбированным Кв, полученные с применением реагента Фолина.

Следует отметить, что хелатные комплексы органических реагентов с ионами металлов образуются в той области pH, где последние гидролизуются с образованием гидроксокомплексов. Учитывая, что катионы Al^{3+} в кислой водной среде образуют аквакомплексы $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, а уменьшение концентрации катионов H^+ в реакционной среде обуславливает ступенчатое образование гидроксокомплексов $[\text{Al}(\text{OH})_n(\text{OH}_2)_{6-n}]^{(3-n)+}$ [23], можно утверждать, что Кв в наших экспериментальных условиях в растворах взаимодействует с гидроксокомплексами хлорида алюминия, а на поверхности — с нейтральными группами $\equiv\text{AlOH}$ оксида алюминия. Кв образует хелат за счет взаимодействия 3-ОН-группы с группой $\equiv\text{AlOH}$ поверхности с появлением новой связи алюминий—кислород, что сопровождается появлением полос поглощения в ИК-спектре в области частот $400\text{--}650\text{ см}^{-1}$ [24], и координационной связи алюминия с кислородом карбонильной группы 4-С=О, в результате чего замыкается пятичленный цикл. Схема образования хелатного комплекса Кв на поверхности оксида алюминия приведена ниже.



Таким образом, установлены закономерности сорбции на поверхности высокодисперсного оксида алюминия природного флавонола кверцетина в зависимости от его химической структуры и кислотности водно-этанольных дисперсий в диапазоне физиологических значений pH. Показано, что благодаря наличию в молекуле расположенных рядом гидроксильной и карбонильной групп Кв взаимодействует с недиссоциированными группами $\equiv\text{AlOH}$ оксида алюминия с образованием на поверхности сорбента хелатов, аналогичных комплексам Кв с Al(III) в растворах. Сорбция Кв на поверхности Al_2O_3 за счет комплексообразования подтверждается Н-типом его изотермы, характерным для хемосорбции. Найденные закономерности и параметры сорбции позволяют выработать практические рекомендации по использованию оксида алюминия в качестве сорбента для извлечения и концентрирования кверцетина.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

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. 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. Naczki 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.
9. Барвинченко В.Н., Липковская Н.А., Федянина Т.В. и др. // Коллоид. журн. 2014. Т. 76. С. 157.
10. Барвинченко В.Н., Липковская Н.А. // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 47.
11. Pekal A., Pyrzyska K. // Food Anal. Methods. 2014. V. 7. P. 1776.

12. Чукин Г.Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций. М.: ООО "Принта", 2010.
13. Тихомирова Т.И., Кубышев С.С., Иванов А.В. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. С. 1366.
14. Jiang L., Gao L., Liu Y. // Colloids Surf. A. 2002. V. 211. P. 165.
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. и др. // Журн. прикл. спектроскопии. 2014. Т. 81. С. 589.
17. Tombácz E., Szekeres M. // Langmuir. 2001. V. 17. P. 1411.
18. Tombácz E., Szekeres M., Klumpp E. // Langmuir. 2001. V. 17. P. 1420.
19. Westall J.C., Hohl H. // Adv. Colloid Interface Sci. 1980. V. 12. P. 265.
20. Malešev D., Kuntić V. // J. Serb. Chem. Soc. 2007. V. 72. P. 921.
21. Cornard J.P., Merlin J.C. // J. Inorg. Biochem. 2002. V. 92. P. 19.
22. Рошаль А.Д., Сахно Т.В. // Вестн. ХНУ. Серия Химия. 2001. № 532. Вып. 7. С. 237.
23. Gregory J., Duan J. // Pure Appl. Chem. 2001. V. 73. P. 2017.
24. De Souza R.F.V., De Giovanni W.F. // Spectrochim. Acta. Part A. 2005. V. 61. P. 1985.