

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КВЕРЦЕТИНА С ВЫСОКОДИСПЕРСНЫМ ОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНОЙ СРЕДЕ

© 2019 г. Н. А. Липковская<sup>1</sup>, \*, В. Н. Барвинченко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт 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.

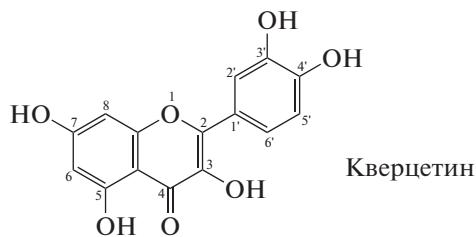
Принята к публикации 19.02.2019 г.

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  $\text{Al(III)}$ , 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**,  $\text{Qu(OH)}_5$ ), 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 (A и B), которые связаны кислородсодержащим гетероциклом (кольцо C).



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, высокоупорядоченныхnanostructuredированных 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 поверхностью-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 льюисовских, так и бренstedовских, центров [12], что обуславливает возможность взаимодействия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с различными полифункциональными органическими соединениями по разным механизмам. Так, была показана возможность адсорбционного закрепления на поверхности оксида алюминия динатриевой соли 4,5-дигидроксибензол-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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Сведений о сорбции Кв, содержащего карбонильную 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 м<sup>2</sup>/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 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.

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 ( $A_{[C]}$ ). Поглощение сор-

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

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

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 pH < 3 [16], его равновесную концентрацию определяли по собственному поглощению в кислой среде, для чего в центрифугат добавляли 1 н раствор HCl до установления pH 2.5 ± 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  $a = (C - [C])/V/m$ , где  $C$  и  $[C]$  – соответственно, исходная и равновесная концентрации Кв (М),  $V$  – объем раствора (л),  $m$  – масса сорбента (г).

Изотерму сорбции анализировали с использованием уравнения Ленгмюра

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

где  $a_\infty$  – величина предельной сорбции (моль/г),  $k$  – константа равновесия сорбционного процесса (л/моль).

В линейной форме уравнение (2) имеет вид

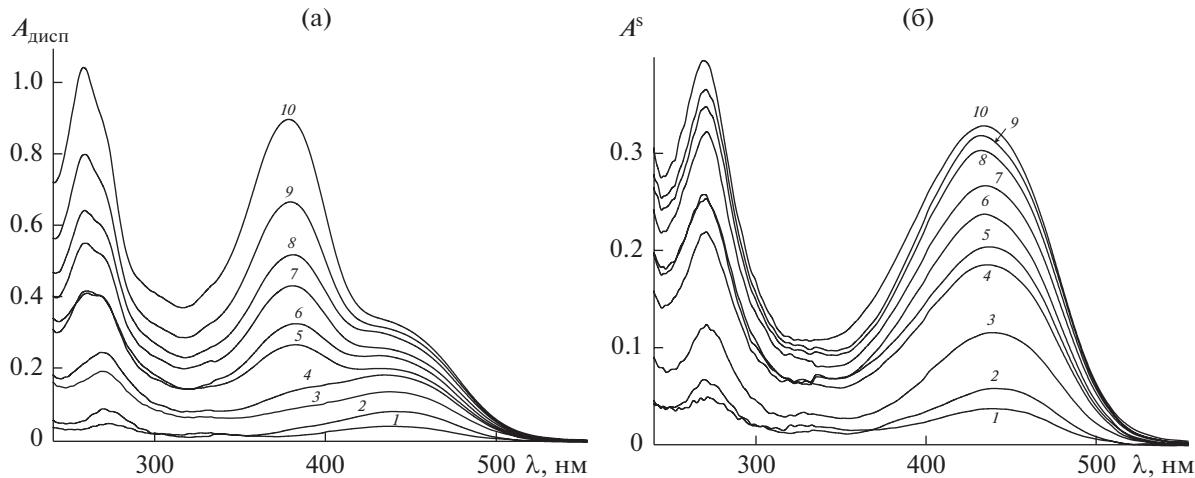
$$[C]/a = 1/a_\infty k + [C]/a_\infty. \quad (3)$$

Построенный в координатах  $[C]/a$  от  $[C]$  график представляет собой прямую линию, исходя из параметров которой рассчитывали величины предельной сорбции  $a_\infty$  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 ( $\text{Kv}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ). 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $l = 1$  см.

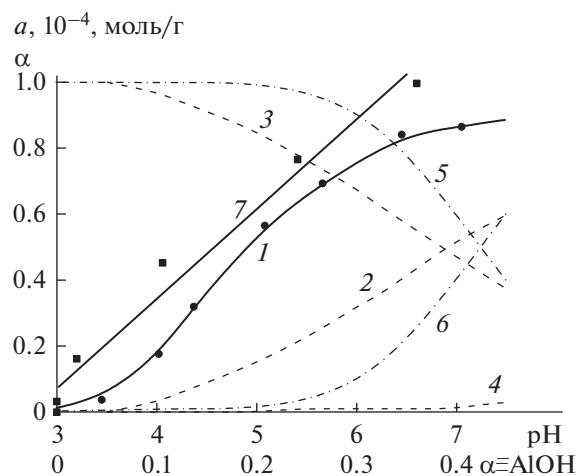
имущественно полоса с  $\lambda_{\text{max}} \approx 440$  нм, к которой при увеличении концентрации Кв в растворе добавляется его собственная полоса поглощения при данном значении рН ( $\lambda_{\text{max}} = 380$  нм). Центрифугирование дисперсии и последующее измерение поглощения равновесного раствора позволяет рассчитать по уравнению (1) спектры самого оксида алюминия с сорбированным Кв ( $\text{Kv}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) — рис. 1б.

Можно видеть, что спектры  $\text{Kv}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (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 рН растворов, поскольку кислотность среды является важным параметром сорбционного процесса для соединений, содержащих гидроксильные группы. Учитывая, что при  $\text{pH} > 8$  флавонолы постепенно окисляются кислородом воздуха, сорбцию Кв изучали в диапазоне рН 2–7. Из данных, представленных на рис. 2 (кривая 1), видно, что сорбция Кв начинается при  $\text{pH} > 3$  и достигает максимальных значений в области рН 6–7, что свидетельствует о том, что с повышением рН раствора равновесие смещается в сторону образования поверхностных комплексов Кв.

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

лизировано состояние поверхностных групп оксида алюминия в условиях эксперимента. Известно, что поверхность  $\text{Al}_2\text{O}_3$  амфотерна, и, в соответствии с положениями теории комплексообразования [19], ее заряд изменяется при взаимодействии с протонами водного раствора. Такие равновесия протонирования и депротонирования поверхностных  $\equiv\text{AlOH}$ -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 молекуллярной (5) и депротонированной (6) форм Кв в растворе в зависимости от рН; зависимость сорбции Кв от относительной доли групп  $\equiv\text{AlOH}$  (7).

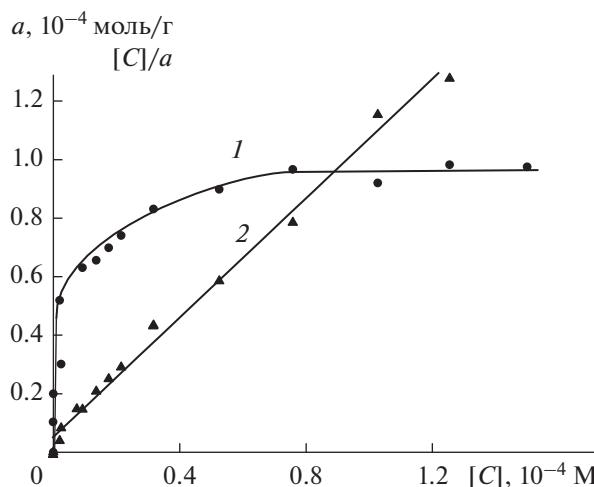
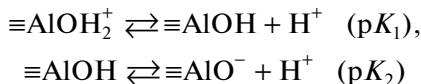
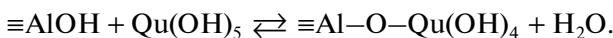


Рис. 3. Изотерма сорбции Kv на оксиде алюминия (1) и та же изотерма в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра (2); pH 6.5 ± 0.2.



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 ( $\alpha$ ) 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 Kv 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 Kv начинает расти при 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 Kv взаимодействует именно с группами  $\equiv\text{AlOH}$ . Исходя из этого образование поверхностных комплексов можно описать следующим уравнением:



Исследование зависимости сорбции Kv 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 Kv, можно отнести к

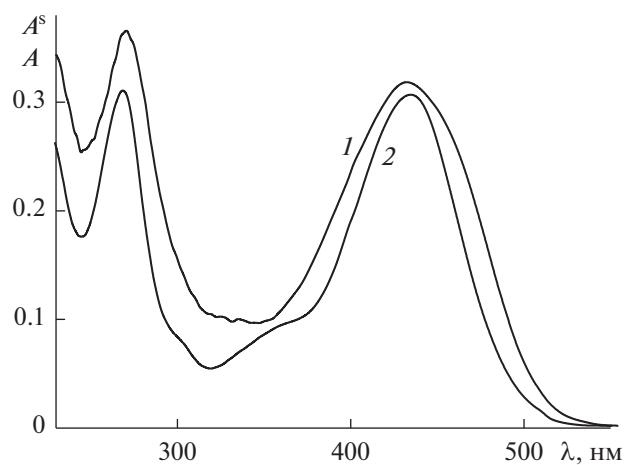


Рис. 4. Спектры поглощения комплексов Kv на поверхности оксида алюминия (1) и в растворе соли Al(III) (2);  $a = 0.90 \times 10^{-4}$  моль/г (1);  $C_{\text{Kv}} = C_{\text{Al(III)}} = 5 \times 10^{-5}$  М (2), pH 6.5;  $l = 1.0$  (1), 0.5 см (2).

H-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 Kv ( $a_\infty = 9.79$  ммоль/г), которая полностью совпадла с экспериментальными данными (кривая 1), а также константа равновесия адсорбционного процесса ( $k = 0.2 \times 10^6$  л/ммоль) и коэффициент корреляции ( $R = 0.995$ ).

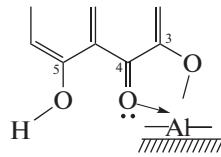
Для выяснения механизма взаимодействия Kv с поверхностью оксида алюминия были проведены спектральные исследования его комплексообразования с раствором хлорида алюминия в тех же экспериментальных условиях, что и при изучении сорбции. На рис. 4 приведены спектры поглощения комплексов Kv на поверхности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при  $a = 0.90 \times 10^{-4}$  моль/г (кривая 1), которая соответствует области максимальной сорбции, и в растворе AlCl<sub>3</sub> при соотношении концентраций Kv : Al(III) = 1 : 1 (кривая 2). Видно, что спектры Kv 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 Kv 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 B (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'-гидроксилов. В хелатообразовании также могут принимать участие пары групп 3-OH и 4-C=O или 5-OH и 4-C=O. 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 Kv расположен на атоме кислорода 4-карбонильной группы. Действительно, результаты теоретических расчетов методом РМЗ (программа Мораса 6.0) энталпий образования монолигандных комплексов с Kv показали [22], что энергия связывания ионов алюминия с функциональными группами его молекулы уменьшается в ряду группировок: 3-OH и 4-C=O > 4-C=O и 5-OH > 3'-OH и 4'-OH. Следует отметить, что в наших экспериментальных условиях ( $\text{pH} \leq 7$ ) группы 3'- и 4'-OH в комплексообразовании не задействованы, что имеет принципиальное значение для сохранения антиоксидантной активности Kv на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Это предположение подтвердили положительные пробы на антиоксидантную активность образцов оксида алюминия с сорбированным Kv, 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  $\text{Al}^{3+}$  в кислой водной среде образуют аквакомплексы  $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3+}$ , а уменьшение концентрации катионов  $\text{H}^+$  в реакционной среде обуславливает ступенчатое образования гидроксокомплексов  $[\text{Al}(\text{OH})_n(\text{OH}_2)_{6-n}]^{(3-n)+}$  [23], можно утверждать, что Kv в наших экспериментальных условиях в растворах взаимодействует с гидроксокомплексами хлорида алюминия, а на поверхности – с нейтральными группами  $\equiv\text{AlOH}$  оксида алюминия. Kv образует хелат за счет взаимодействия 3-OH-группы с группой  $\equiv\text{AlOH}$  поверхности с появлением новой связи алюминий–кислород, что сопровождается появлением полос поглощения в ИК-спектре в области частот 400–650  $\text{cm}^{-1}$  [24], и координационной связи алюминия с кислородом карбонильной группы 4-C=O, в результате чего замыкается пятичленный цикл. Схема образования хелатного комплекса Kv 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 Kv взаимодействует с недиссоциированными группами  $\equiv\text{AlOH}$  оксида алюминия с образованием на поверхности сорбента хелатов, аналогичных комплексам Kv с Al(III) в растворах. Сорбция Kv на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  за счет комплексообразования подтверждается Н-тиром 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

- Wang W.Y., Sun C.X., Mao L.K. et al. // Trends Food Sci. Technol. 2016. V. 56. P. 21.
- Тараховский Ю.С., Ким Ю.А., Абдрасилов Б.С., Музрафов Е.Н. Флавонолы: биохимия, биофизика, медицина. Пущино: Synchrobook, 2013.
- Chen C., Zhou J., Ji C. // Life Sci. 2010. V. 87. P. 333.
- Wach A., Pyrzyska K., Biesaga M. // Food Chem. 2007. V. 100. P. 699.
- 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.
- Naczk M., Shahidi F. // J. Chromatogr. A. 2004. V. 1054. P. 95.
- Rijke E., Out P., Niessen W.M.A. et al. // Trends Food Sci. Technol. 2016. V. 56. P. 21.
- Дмитриенко С.Г., Кудринская В.А., Апяри В.В. // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. С. 340.
- Барвинченко В.Н., Липковская Н.А., Федянина Т.В. и др. // Коллоид. журн. 2014. Т. 76. С. 157.
- Барвинченко В.Н., Липковская Н.А. // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 47.
- Pękal A., Pyrzynska 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 Giovani W.F. // Spectrochim. Acta. Part A. 2005. V. 61. P. 1985.