

В.М. Барвінченко, Н.О. Ліпковська

СОРБЦІЯ ПРИРОДНИХ ФЛАВОНОЇДІВ НА ПОВЕРХНІ ПІРОГЕННОГО ОКСИДУ АЛЮМІНІЮ З ВОДНО-ЕТАНОЛЬНИХ РОЗЧИНІВ

Інститут хімії поверхні ім.О.О.Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала. Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, E-mail: vbarvinchenko@gmail.com

Метою роботи було визначення закономірностей сорбції кверцетину та рутину на поверхні пірогенного оксиду алюмінію в залежності від концентрації та рН їх водно-етанольних розчинів для розробки методик сорбційно-спектрофотометричного визначення цих природних флавоноїдів у препаратах рослинного походження.

Проведено комплексні адсорбційні і спектральні дослідження взаємодії природних флавоноїдів кверцетину та рутину з пірогенним оксидом алюмінію у водно-етанольному середовищі. Показано, що їхня сорбція на оксиді алюмінію починається при $pH > 2.5$ і досягає максимальних значень в нейтральному середовищі, корелюючи із вмістом недисоційованих поверхневих груп $\equiv AlOH$. Ізотерми сорбції кверцетину та рутину належать до *H*-типу, характерному для хемосорбції. Співпадіння спектральних характеристик флавоноїдів на поверхні оксиду алюмінію і в розчинах, що містять іони $Al(III)$, свідчить про утворення однотипних хелатних комплексів в обох системах.

Спектральні характеристики (інтенсивність та положення смуг поглинання) флавоноїдів, адсорбованих на поверхні оксиду алюмінію, залежать від їхньої концентрації та рН водних розчинів. Інтенсивність забарвлення сорбента пропорційна поверхневій концентрації кверцетину та рутину, на підставі чого були знайдені значення їхніх умовних коефіцієнтів молярного поглинання в 0.025 % дисперсії оксиду алюмінію: $\epsilon_{434}^S = 4386$ г/моль·см та $\epsilon_{403}^S = 5280$ г/моль·см відповідно. Крім того, поглинання таких дисперсій лінійно залежить від концентрації флавоноїдів в аналізованих розчинах. Таким чином, оксид алюмінію може бути перспективним твердофазним реагентом для визначення кверцетину та рутину в препаратах лікарських рослин спектрофотометричними або візуальними тест-методами.

Ключові слова: кверцетин, рутин, сорбція, спектральні властивості, хелатні комплекси

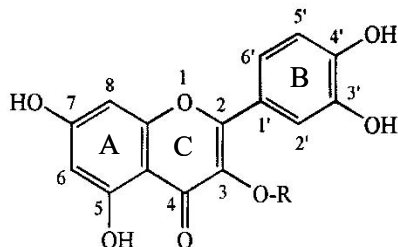
ВСТУП

Кверцетин (3,5,7,3',4'-пентагідроксифлавоон) і рутин (3-рутинозид-5,7,3',4'-тетрагідроксифлавоон) є природними рослинними флавоноїдами. Вони характеризуються високою антиоксидантною активністю [1, 2], входять до складу біологічно активних добавок, лікарських препаратів і харчових продуктів [3, 4]. Для їх виділення, концентрування та визначення в об'єктах рослинного походження переважно використовують комбінацію методів рідинної і твердофазної екстракції з використанням як сорбентів [5–7] модифікованих силікагелей, полімерів (полістирол, пінополіуретан), сильноосновних аніонообмінників, високопорядкованих наноструктурованих мезопористих матеріалів, зокрема, полімерів з молекулярними відбитками флавоноїдів.

Слід зазначити, що в останні роки в наукових дослідженнях все більшого

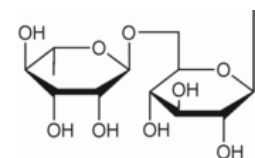
розвитку набувають принципи «зеленої» хімії, спрямовані, зокрема, на розробку екологічно безпечних методів комплексного виділення біологічно активних речовин з рослинної сировини [8, 9] і їх кількісного визначення [10] із застосуванням екологічних розчинників. Виходячи з цього, для стадії концентрування індивідуальних флавоноїдів або їх сумішей з отриманих водних та водно-етанольних екстрактів, найбільш перспективними промисловими сорбентами можуть бути неорганічні оксиди, зокрема, діоксид кремнію і оксид алюмінію. Раніше нами було встановлено, що сорбція кверцетину та рутину з водних розчинів на поверхні високодисперсного кремнезему незначна (2–5 %), оскільки відбувається винятково за рахунок водневих зв'язків, і може бути підвищена до 95 % лише при утворенні ними позитивно заряджених супрамолекулярних комплексів з катіонними

поверхнево-активними речовинами (декаметоксином, мірамістином, етонієм) [11–13]. Враховуючи, що флавоноїди здатні утворювати в розчинах комплекси з іонами алюмінію [14], можна припустити, що оксид алюмінію виявиться більш ефективним сорбентом, ніж кремнезем.



кверцетин: R – H;

рутин: R – рутиноза



Метою роботи було дослідження закономірностей сорбційних взаємодій кверцетину і рутину з поверхню пірогенного оксиду алюмінію і встановлення взаємозв'язку процесів комплексоутворення флавоноїдів з Al(III) в розчинах і на поверхні сорбента в діапазоні фізіологічних значень рН в залежності від їхньої хімічної структури.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

В роботі використовували високодисперсний пірогенний оксид алюмінію Aeroxide Alu C з розміром частинок 13 нм і питомою поверхнею 100 м²/г (Evonik Degussa AG) у вигляді 0.05 % водної суспензії з іонною силою $I = 0.01$ моль·дм⁻³ (NaCl), яку готували перемішуванням наважок сорбента (0.25 г) та NaCl (0.29 г) з водою (500 мл) магнітною мішалкою впродовж 3 год.

Вихідні розчини кверцетину (Sigma) і рутину (Sigma) готували розчиненням точних наважок в етанолі. Розчини хлороводневої кислоти та лугу готували з концентрованої HCl марки «ч.д.а.» та 1N розчину NaOH (Aldrich) відповідно.

Електронні спектри розчинів та дисперсій оксиду алюмінію, які містять флавоноїди, вимірювали на спектрофотометрі Specord M-40

(Karl Zeiss Jena, Німеччина) в комірці для мутних розчинів в кюветах з товщиною шару 1 см. З метою усунення впливу фону на аналітичний сигнал, використовували метод гетерохроматичної екстраполяції при двох довжинах хвиль [15]. Кислотність розчинів до і після сорбції контролювали за допомогою скляного електрода універсального іонміра Hanna instruments HI 221.

Всі дослідження проводили в 40 % водному розчині етанолу, який забезпечував розчинність малорозчинних у воді флавоноїдів. Сорбцію кверцетину і рутину на поверхні оксиду алюмінію вивчали в статичних умовах, для чого 10 мл розчину флавоноїду відповідної концентрації змішували з 10 мл 0.05 % водної дисперсії сорбента, встановлювали необхідне значення рН розчину, перемішували 2 год при 20 °С. Спектральні властивості флавоноїдів досліджували шляхом безпосереднього вимірювання оптичної густини дисперсії оксиду алюмінію, оскільки в області досліджуваних концентрацій (0.025 %) вона має високу седиментаційну стійкість і достатню прозорість. Це дало можливість досліджувати в однакових умовах спектральні характеристики кверцетину та рутину в розчинах і на поверхні сорбента. Після встановлення сорбційної рівноваги вимірювали спектр поглинання дисперсії ($A_{\text{дисп}}$). Рівноважний розчин відокремлювали центрифугуванням (8000 об/хв, 15 хв) і вимірювали його спектр ($A_{[C]}$). Спектр поглинання сорбованих на оксиді алюмінію флавоноїдів (A^s) визначали як арифметичну різницю:

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

Дисперсію чистого оксиду алюмінію, проведenu через всі ті ж стадії, що і досліджувані зразки, використовували як зразок порівняння.

Беручи до уваги, що спектральні характеристики флавоноїдів є сталими при рН < 3, їхню концентрацію визначали за власним поглинанням в кислому середовищі, для чого в центрифугат додавали розчин 1 н HCl до встановлення рН = 2.5 ± 0.2, вимірювали поглинання цього розчину (A) і розраховували рівноважну концентрацію, виходячи із молярних коефіцієнтів поглинання кверцетину ($\lambda_{\text{max}} = 376$ нм,

$\varepsilon_{\text{Кв}} = 22194$) та рутину ($\lambda_{\text{max}} = 360$ нм, $\varepsilon_{\text{рт}} = 18710$), які були експериментально визначені для цих умов.

Ступінь вилучення (G , %) та величину сорбції (a , моль/г) флавоноїдів оксидом алюмінію розраховували за формулами:

$$G = (C - [C]) \cdot 100 / C, \quad (2)$$

$$a = (C - [C]) \cdot V / m, \quad (3)$$

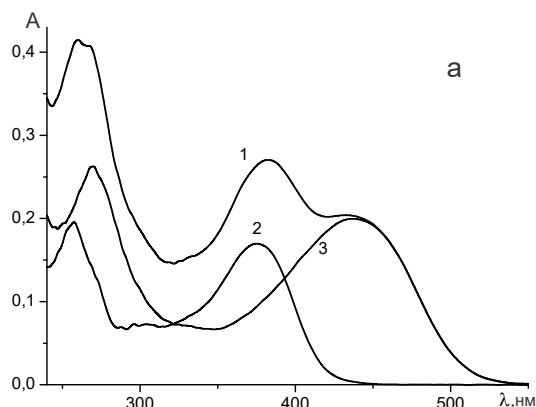
де C і $[C]$ – відповідно вихідна і рівноважна концентрації флавоноїду (М), V – об'єм розчину (л), що перебував у контакті з адсорбентом масою m (г).

Ізотерми сорбції аналізували з використанням рівняння Ленгмюра:

$$a = a_{\infty} k [C] / (1 + k [C]), \quad (4)$$

де a_{∞} – величина граничної сорбції (моль/г); k – константа рівноваги адсорбційного процесу (л/моль).

У лінійній формі рівняння (4) має вигляд:



$$[C]/a = 1/a_{\infty} k + [C]/a_{\infty}. \quad (5)$$

З параметрів побудованого в координатах $[C]/a$ проти $[C]$ графіка розраховували величини граничної сорбції a_{∞} та константи рівноваги сорбційного процесу k .

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 1 наведено спектри поглинання флавоноїдів в присутності дисперсії оксиду алюмінію ($A_{\text{дисп}}$), в рівноважних розчинах ($A_{[C]}$) після сорбції і на поверхні сорбента (A^s). Видно, що спектри сорбованих кверцетину і рутину (криві 3) зсунуті відносно спектрів їхніх рівноважних розчинів (криві 2) у довгохвильову область на 60 та 40 нм відповідно. Такий значний батохромний зсув може бути обумовлений утворенням поверхневих комплексів флавоноїдів з оксидом алюмінію, аналогічних їхнім комплексам з іонами Al(III) в розчинах.

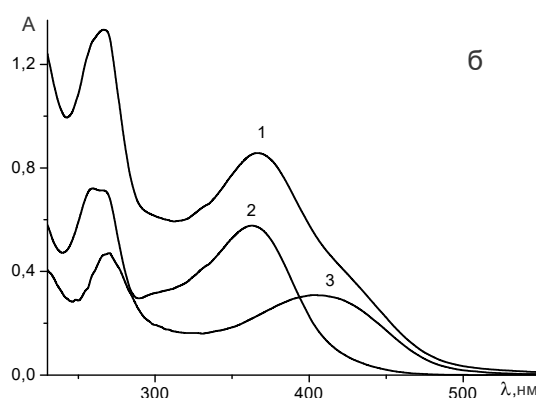


Рис. 1. Спектри поглинання дисперсії оксиду алюмінію (1) в присутності кверцетину (а) та рутину (б), спектри рівноважних розчинів після сорбції (2) і розраховані спектри сорбованих флавоноїдів (3). $C = 1 \cdot 10^{-4}$ М, рН = 6.5

Для встановлення оптимальних умов сорбції флавоноїдів на поверхні оксиду алюмінію була вивчена залежність їх сорбції від рН розчинів, оскільки кислотність середовища є важливим параметром сорбційного процесу сполук, які містять гідроксильні групи. Враховуючи окиснення флавоноїдів при рН > 8, діапазон кислотності для дослідження їх сорбції був обраний в межах рН 2–7. На рис. 2 наведені рН-залежності величин сорбції кверцетину (1) та рутину (2) на поверхні оксиду алюмінію.

Для встановлення чинників, які обумовлюють вигляд рН-залежності сорбції флавоноїдів, було проаналізовано стан поверхневих груп Al_2O_3 в умовах експерименту. Відомо, що поверхня оксиду алюмінію ($\equiv\text{AlOH}$) амфотерна і, відповідно до положень теорії поверхневого комплексоутворення [17], її заряд змінюється при взаємодії з протонами водного розчину. Такі рівноваги протонування/депротонування ОН-груп описуються рівняннями (6) та (7) і характеризуються константами pK_1 та pK_2 ,

величини яких, згідно [16], становлять 6.8 і 9.2, відповідно.

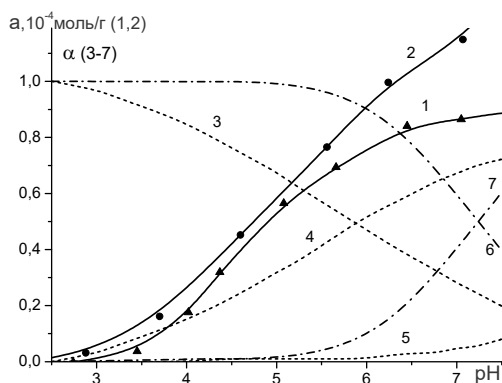
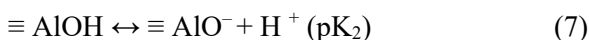
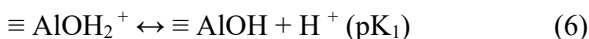


Рис. 2. Сорбція кверцетину (1) і рутину (2), розподіл на поверхні оксиду алюмінію протонуваних $\equiv \text{AlOH}_2^+$ (3), нейтральних $\equiv \text{AlOH}$ (4) та іонізованих $\equiv \text{AlO}^-$ (5) груп [16]; розподіл молекулярної (6) і депротонованої (7) форм кверцетину (рутину) у розчині залежно від рН

Виходячи з наведених значень констант, були побудовані діаграми розподілу поверхневих груп Al_2O_3 (рис. 2) – протонуваних $\equiv \text{AlOH}_2^+$ (крива 3), нейтральних $\equiv \text{AlOH}$ (крива 4) та іонізованих $\equiv \text{AlO}^-$ (крива 5) залежно від рН розчину. Розподіл молекулярної і депротонованої форм флавоноїдів у розчинах (рис. 2, криві 6 і 7) був розрахований відповідно до знайдених нами значень термодинамічних констант дисоціації [18] кверцетину ($\text{p}K_1 = 7.21$) та рутину ($\text{p}K_1 = 7.28$). Як видно з рис. 2, флавоноїди практично не взаємодіють з Al_2O_3 в області існування на поверхні протонуваної форми $\equiv \text{AlOH}_2^+$ ($\text{pH} < 2.5$), а величина їхньої сорбції починає зростати із збільшенням кількості недисоційованих ОН-груп. Залежності величин сорбції від відносної концентрації недисоційованих ОН-груп лінеаризуються з високими коефіцієнтами кореляції R (0.998 для кверцетину і 0.982 для рутину) (рис. 3), що свідчить про взаємодію флавоноїдів саме з $\equiv \text{AlOH}$ групами поверхні оксиду алюмінію. Зміна спектральних характеристик, а саме батохромний зсув спектрів поглинання сорбованих на оксиді алюмінію флавоноїдів у порівнянні зі

спектрами їхніх розчинів, підтверджує утворення комплексів кверцетину і рутину на поверхні пірогенного оксиду алюмінію в дослідженому інтервалі рН (рис. 4).

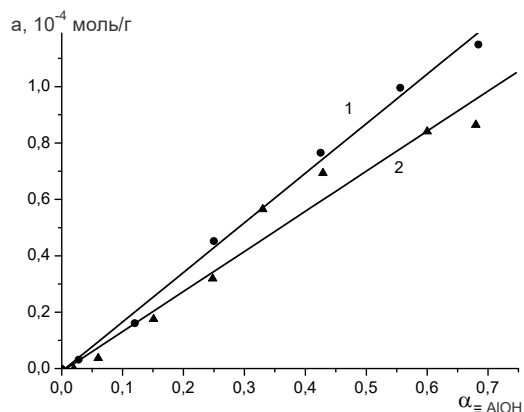


Рис. 3. Залежність сорбції кверцетину (1) і рутину (2) від відносної концентрації груп $\equiv \text{AlOH}$ на поверхні оксиду алюмінію

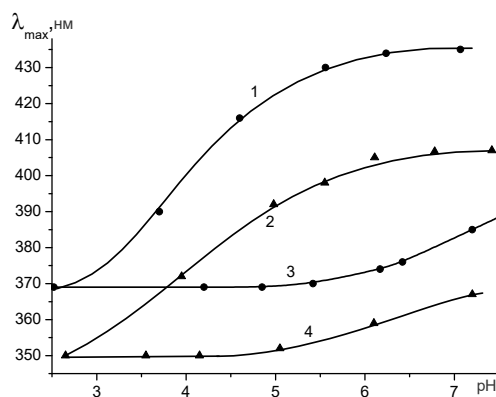


Рис. 4. рН-Залежність λ_{max} спектрів поглинання кверцетину (1, 3) та рутину (2, 4), сорбованих на поверхні оксиду алюмінію (1, 2) та у розчинах (3, 4). $C = 5 \cdot 10^{-5} \text{M}$

Дослідження залежності сорбції флавоноїдів від їхньої концентрації у водно-етанольних розчинах проводили при $\text{pH} = 6.5 \pm 0.2$, оскільки було знайдено (рис. 2), що більш ефективно вони сорбуються з нейтрального середовища. Наведені на рис. 5 ізотерми сорбції кверцетину (крива 1) та рутину (крива 2) можна віднести до Н-типу, оскільки в області низьких концентрацій при $C_0 < 1 \cdot 10^{-5} \text{M}$ вони мають практично вертикальну ділянку, де $a > 0$ при $[C] \sim 0$. Ступінь вилучення флавоноїдів в цьому діапазоні концентрацій складає 95–100 % (рис. 6), що перспективно з

точки зору концентрування флавоноїдів з препаратів лікарських рослин.

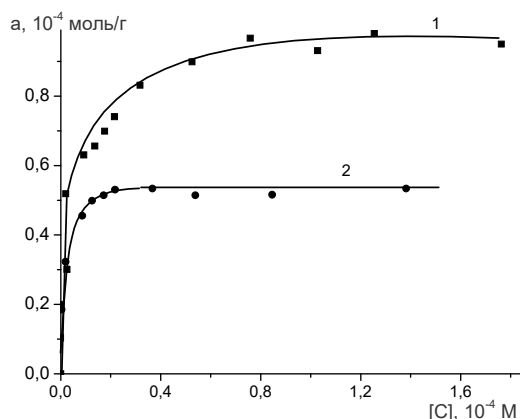


Рис. 5. Ізотерма сорбції кверцетину (1) та рутину (2) на оксиді алюмінію. рН = 6.5 ± 0.2

Н-ізотерма спостерігається у випадку великої спорідненості сорбата до сорбента і характеризує надзвичайно сильну сорбцію, яка може приводити до утворення хімічних

сполук на поверхні сорбента, тобто хемосорбції. Константи рівняння Ленгмюра, розраховані з нахилу і перетину прямих на графіку, побудованому в координатах $[C]/a - [C]$ лінійного рівняння 5, наведено в табл. 1.

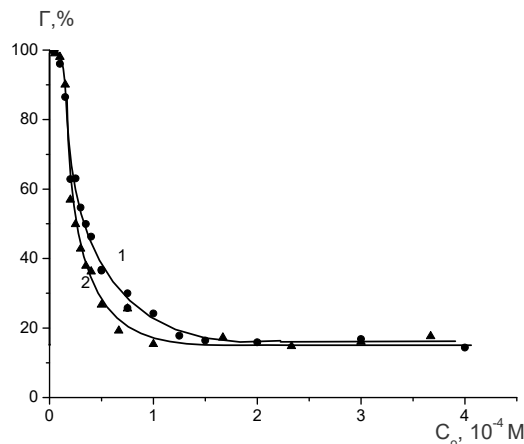


Рис. 6. Ступінь вилучення кверцетину (1) і рутину (2) залежно від їх концентрації в розчині. рН = 6.5 ± 0.2

Таблиця 1. Параметри сорбції флавоноїдів на Al_2O_3 за рівнянням $[C]/a = 1/a_{\infty}k + [C]/a_{\infty}$

Флавоноїд	$a_{\infty}, 10^{-5}$ моль/г	$k, 10^6$ л/моль	R	n
Кверцетин	9.79	0.2	0.997	14
Рутин	5.20	1.0	0.999	12

Розраховані величини a_{∞} кверцетину і рутину повністю співпадають з експериментально знайденими величинами максимальної сорбції (рис. 5). Слід зазначити, що величина граничної сорбції кверцетину майже в два рази більше, ніж рутину. Це пояснюється тим, що величина a_{∞} відповідає ємності моношару молекул сорбата, яка залежить від числа сорбційних центрів на одиниці поверхні і від розмірів молекул сорбата. Чим більша молекула сорбату, тим менше a_{∞} . Менше значення a_{∞} для рутину у порівнянні з кверцетином, вочевидь, обумовлено як більшими розмірами його

молекули через наявність рутинози в положенні 3, так і наявністю в цьому заміснику шести гідроксильних груп, які утворюють додаткові (порівнянно з кверцетином) водневі зв'язки з молекулами розчинника, що перешкоджає переходу на поверхню сорбента.

Співставлення оптичної густини кверцетину й рутину на поверхні оксиду алюмінію із величинами їх сорбції (рис.7) показало, що ці залежності для обох сполук лінеаризуються з коефіцієнтами кореляції > 0.99 та описуються рівняннями, параметри яких наведено в табл. 2.

Таблиця 2. Параметри рівняння $Y = A + B \cdot X$, яке описує залежність $A_{\lambda_{max}}^s$ від a (моль/г) при сорбції флавоноїдів з розчинів в діапазоні їх концентрацій $C = (0 - 1 \cdot 10^{-4})$ М

Флавоноїд	$\lambda_{max},$ нм	Параметри лінійного рівняння $Y = A + B \cdot X$			
		$A \pm \Delta A$	$B \pm \Delta B$	R	n
Кверцетин	434	-0.014 ± 0.010	4386 ± 174	0.991	13
Рутин	403	-0.004 ± 0.001	5280 ± 225	0.994	9

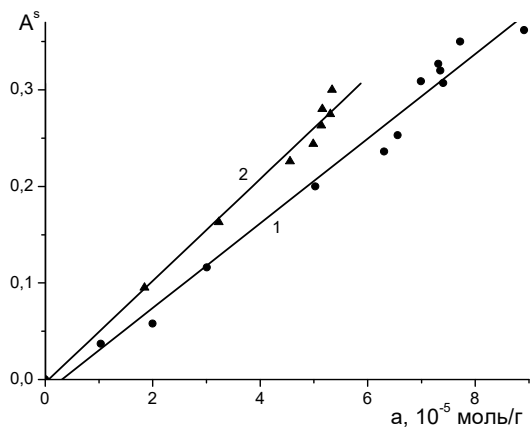


Рис. 7. Залежність оптичної густини комплексів кверцетину (1) та рутину (2) від їхньої концентрації на поверхні оксиду алюмінію. рН 6.5 ± 0.2

Високі значення коефіцієнтів кореляції R (0.991 та 0.994) свідчать про те, що оптична густина поверхневих комплексів кверцетину і рутину на оксиді алюмінію пропорційна знайденим експериментально величинам їхньої сорбції, тобто величини коефіцієнтів B можна розглядати як умовні молярні коефіцієнти поглинання поверхневих комплексів кверцетину ($\varepsilon_{\text{Кв}}^{\text{S}} = 4386 \text{ г/моль}\cdot\text{см}$) та рутину ($\varepsilon_{\text{Рт}}^{\text{S}} = 5280 \text{ г/моль}\cdot\text{см}$) при $\lambda = 434$ і 403 нм відповідно. Це дозволяє оцінювати концентрацію флавоноїдів, сорбованих з препаратів лікарських рослин на оксиді алюмінію, за оптичною густиною отриманої дисперсії.

Реакційними центрами флавоноїдів є карбоксильні і гідроксильні групи, здатні виступати в ролі донорів або акцепторів протонів, а завдяки наявності пар розташованих поруч двох гідроксильних або гідроксильної та карбонільної груп при взаємодії з іонами металів можуть утворюватися хелатні комплексні сполуки. Так, автори [19, 20] припускають, що утворення поверхневого комплексу може відбуватися за рахунок зв'язування функціонально-аналітичних груп сорбата з льюїсовськими кислотними центрами сорбента – координаційно ненасиченими іонами алюмінію. Виходячи з цього, було проведено детальні спектральні дослідження комплексоутворення флавоноїдів з розчином хлориду алюмінію в тих самих експериментальних умовах, що і при вивченні їх сорбції. На рис. 8 наведені

нормовані спектри поглинання кверцетину та рутину на поверхні оксиду алюмінію та в розчинах в присутності іонів $\text{Al}(\text{III})$.

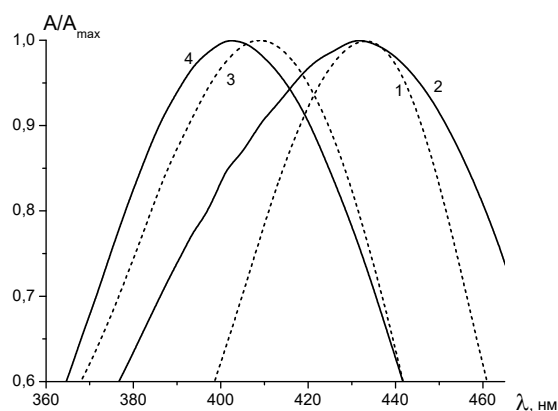


Рис. 8. Нормовані спектри поглинання кверцетину (1, 2) та рутину (3, 4) в розчинах хлориду алюмінію (1, 3) і на поверхні оксиду алюмінію (2, 4)

В видимій області спектра розчин кверцетину в присутності хлориду алюмінію має смугу поглинання при $\lambda_{\text{max}} = 435 \text{ нм}$ (рис. 8, крива 1), яка практично співпадає із смугою кверцетину, сорбованого на поверхні оксиду алюмінію за цих експериментальних умов (крива 2). На відміну від кверцетину, величина $\lambda_{\text{max}}^{\text{S}}$ рутину, сорбованого на поверхні оксиду алюмінію (крива 3), дещо менше, ніж λ_{max} його комплексу з $\text{Al}(\text{III})$ в розчині (крива 4). Вочевидь, цей гіпсохромний зсув відбувається через наявність великого замісника рутинози, який спричиняє зміну просторового розташування окремих фрагментів молекули рутину на поверхні сорбента при сорбції і, відповідно, до порушення системи π -кон'югованих зв'язків між кільцями С і В [21]. Таким чином, отримані спектральні дані свідчать про утворення комплексів одного типу як на поверхні оксиду алюмінію, так і в розчині.

Молекули флавоноїдів мають кілька потенційних сайтів, здатних утворювати хелатні комплекси з іонами алюмінію. Так, пара 3'-ОН і 4'-ОН груп кільця В (пірокатехінова група) розглядається деякими дослідниками як найбільш ймовірний центр зв'язування іонів металів [22, 23], але це стосується лише лужного середовища, в якому відбувається депротонування 3'- і 4'-гідроксилів. Крім того, в хелатоутворенні можуть брати участь пари груп 3-ОН і 4-С=О

та 5-OH і 4-C=O. Оскільки початковою стадією комплексоутворення є електрофільна атака іона металу на молекулу флавоноїду, велике значення має розподіл електронної густини в ліганді, зокрема, величина зарядів на атомах кисню, де електронна густина максимальна. Аналіз взаємозв'язку «структура – реакційна здатність» дає підставу стверджувати, що найбільший негативний заряд в молекулах кверцетину і рутину розташований на атомі кисню карбонільної групи. Дійсно, наведені в роботі [24] результати теоретичних розрахунків методом РМЗ (програма МОРАС 6.0) оптимальної геометрії, розподілу електронної густини, величин зарядів на атомах кисню карбонільної та гідроксильної груп 5-гідроксифлавонолів та їхніх монолігандних комплексів з іонами металів, а також ентальпій їх утворення показали, що енергія зв'язування іонів алюмінію з функціональними групами молекули кверцетину зменшується в ряду угруповань: 3-OH і 4-C=O > 4-C=O і 5-OH > 3'-OH і 4'-OH.

В молекулі рутину водень 3-OH групи заміщений на рутинозу, тож його

комплексоутворення в кислому і нейтральному середовищі відбувається за рахунок груп 4-C=O і 5-OH, а в лужному, як і у випадку кверцетину, за участю 3'-OH і 4'-OH. Слід зазначити, що 3'- і 4'-OH групи не задіяні в комплексоутворенні за наших експериментальних умов ($\text{pH} \leq 7$), що має принципове значення для збереження антиоксидантної активності флавоноїдів, сорбованих на оксиді алюмінію. Доказом цього виявилися позитивні проби на антиоксидантну активність зразків оксиду алюмінію з сорбованими флавоноїдами, проведені із застосуванням реактиву Фоліна. Таким чином, кверцетин може утворювати хелат за рахунок взаємодії його 3-OH-групи з групою $\equiv\text{AlOH}$ поверхні і координаційного зв'язку алюмінію з киснем карбонільної групи 4-C=O, в результаті чого замикається п'ятичленний цикл (рис. 9 а). В разі рутину задіяні групи 4-C=O і 5-OH, а цикл утворюється шестичленний (рис. 9 б). Утворення нового зв'язку метал-кисень для таких комплексів підтверджується появою смуг з частотою поглинання $400\text{--}650\text{ см}^{-1}$ в ІЧ-спектрах [25].

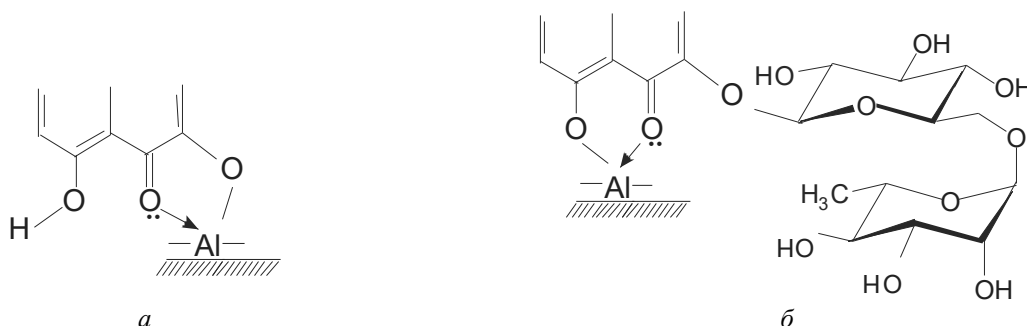


Рис. 9. Схема утворення хелатних комплексів кверцетину (а) і рутину (б) на поверхні оксиду алюмінію

ВИСНОВКИ

Встановлено, що сорбція кверцетину та рутину на поверхні оксиду алюмінію описується ізотермою Н-типу, характерною для хемосорбції. Величина граничної сорбції кверцетину ($a_{\infty} = 9.8 \cdot 10^{-5}$ моль/г) більша, ніж рутину ($a_{\infty} = 5.2 \cdot 10^{-5}$ моль/г) внаслідок наявності в молекулі останнього великого гідрофільного замісника рутинози.

Показано, що сорбція флавоноїдів на оксиді алюмінію починається при $\text{pH} > 2.5$ і досягає максимальних значень в

нейтральному середовищі, корелюючи із вмістом недисоційованих $\equiv\text{AlOH}$ груп на поверхні.

На основі порівняльного аналізу електронних спектрів поглинання кверцетину та рутину в розчинах хлориду алюмінію і на поверхні пірогенного оксиду алюмінію знайдено співпадіння спектральних характеристик, що свідчить про утворення поверхневих хелатних комплексів, аналогічних комплексам в розчинах. Флавоноїди зв'язуються з нейтральними

$\equiv\text{AlOH}$ групами поверхні оксиду алюмінію за рахунок взаємодії пари розташованих поруч груп 3-OH і 4-C=O (кверцетин) та 4-C=O і 5-OH (рутин).

Лінійні кореляції між оптичною густиною кверцетину і рутину на поверхні оксиду алюмінію і величинами їх сорбції можуть бути використані при розробці методик

сорбційно-фотометричного визначення цих сполук безпосередньо в фазі сорбента, а також в візуально-тестових методах. Знайдені закономірності і параметри сорбції дозволяють виробити практичні рекомендації з концентрування на оксиді алюмінію флавоноїдів, виділених з різних препаратів лікарських рослин.

Sorption of natural flavonoids on the surface of pyrogenic aluminum oxide from water-ethanol solutions

V.M. Barvinchenko, N.O. Lipkovska

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, vbarvinchenko@gmail.com*

The purpose of this work was to determine the patterns of quercetin and rutin sorption on the aluminium oxide as dependent on concentration and pH of their water-ethanol solutions to develop the assays of the sorption-spectrophotometric determination of these natural flavonoids in preparations of plant origin.

Complex adsorption and spectral studies of the interaction of quercetin and rutine with pyrogenic aluminium oxide in a water-ethanolic medium have been carried out. The flavonoid sorption on aluminium oxide starts at pH > 2.5 and reaches the maximum values in a neutral medium, correlating with the content of non-dissociated surface $\equiv\text{AlOH}$ groups. Both quercetin and rutin sorption is described with the H-type isotherms which is typical for the chemisorption. The found coincidence of spectral characteristics of flavonoids on the aluminium oxide surface and in solutions containing Al(III) ions indicates the formation of similar chelate complexes in these systems.

The spectral characteristics (intensity and position of the absorption bands) of flavonoids adsorbed on the surface of aluminium oxide depend on their concentration and pH of aqueous solutions. The intensity of sorbent colour is proportional to the surface concentration of quercetin and rutin and values of their conditional molar absorption coefficients in 0.025 % alumina dispersion were determined ($\varepsilon_{434}^S = 4386 \text{ g/mol}\cdot\text{cm}$ and $\varepsilon_{403}^S = 5280 \text{ g/mol}\cdot\text{cm}$ respectively). In addition, the absorbance of such dispersions linearly depends on the flavonoid concentration in analyzed solutions. Thus, aluminium oxide is found to be a promising solid-phase reagent for the determination of quercetin and rutin in preparations of medicinal plants by spectrophotometric or visual test methods.

Keywords: quercetin, rutin, sorption, spectral properties, chelate complexes

Сорбция природных флавоноидов на поверхности пирогенного оксида алюминия из водно-этанольных растворов

В.Н. Барвинченко, Н.А. Липковская

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала. Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, vbarvinchenko@gmail.com*

Целью данной работы было определение закономерностей сорбции кверцетина и рутину на поверхности пирогенного оксида алюминия в зависимости от концентрации и pH их водно-этанольных растворов для разработки методик сорбционно-спектрофотометрического определения этих природных флавоноидов в продуктах растительного происхождения.

Проведены комплексные адсорбционные и спектральные исследования взаимодействия природных флавоноидов кверцетина и рутина с пирогенным оксидом алюминия в водно-этанольной среде. Показано, что их сорбция на оксиде алюминия начинается при $pH > 2.5$ и достигает максимальных значений в нейтральной среде, коррелируя с содержанием недиссоциированных поверхностных групп $\equiv AlOH$. Изотермы сорбции кверцетина и рутина относятся к *H*-типу, характерному для хемосорбции. Совпадение спектральных характеристик флавоноидов на поверхности оксида алюминия и в растворах, содержащих ионы $Al(III)$, свидетельствует об образовании однотипных хелатных комплексов в этих системах.

Спектральные характеристики (интенсивность и положение полос поглощения) флавоноидов, адсорбированных на поверхности оксида алюминия, зависят от их концентрации и pH водных растворов. Интенсивность окраски сорбента пропорциональна поверхностной концентрации кверцетина и рутина, на основании чего были найдены значения их условных коэффициентов молярного поглощения в 0.025 % дисперсии оксида алюминия: $\varepsilon_{434}^S = 4386 \text{ г/моль}\cdot\text{см}$ и $\varepsilon_{403}^S = 5280 \text{ г/моль}\cdot\text{см}$ соответственно. Кроме того, поглощение таких дисперсий линейно зависит от концентрации флавоноидов в анализируемых растворах. Таким образом, оксид алюминия может быть перспективным твердофазным реагентом для определения кверцетина и рутина в препаратах лекарственных растений спектрофотометрическими или визуальными тест-методами.

Ключевые слова: кверцетин, рутин, сорбция, спектральные свойства, хелатные комплексы

ЛІТЕРАТУРА

1. Sangeetha K.S.S., Umamaheswari S, Reddy C.U.M., Kalkura S.N. Flavonoids: therapeutic potential of natural pharmacological agents // *Int. J. Pharm. Sci. Res.* – 2016. – V.7, N 10 – P. 3924–2930.
2. Wang W.Y., Sun C.X., Mao L.K. et al The biological activities, chemical stability, metabolism and delivery systems of quercetin: A review // *Trends. Food Sci. Technol.* – 2016. – V.56. – P. 21–38.
3. Тараховский, Ю.С., Ким Ю.А., Абдрасилов Б.С., Музафаров Е.Н. Флавоноиды: биохимия, биофизика, медицина. – Пушино: Synchronbook, 2013. – 310 с.
4. 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. – Москва: ТрансЛит, 2009. – 212 с.
5. Nacz M., Shahidi F. Extraction and analysis of phenolics in food. Review // *J. Chromatogr. A.* – 2004. – V. 1054, N 1–2. – P. 95–111.
6. Rijke E., Out P., Niessen W. M. A. et al. Analytical separation and detection methods for flavonoids // *Trends. Food Sci. Technol.* – 2016. – V.56 – P. 21–38.
7. Дмитриенко С.Г., Кудринская В.А., Аняри В.В. Методы выделения, концентрирования и определения кверцетина // *Журнал аналитической химии.* – 2012. – Т. 67, № 4. – С. 340–353.
8. Anastas P.T., Warner J.C. *Green Chemistry: Theory and Practice.* – Oxford: Oxford University Press, 2000. – 132 p.
9. Sharma R.K., Sidhwani I.T., Chaudhuri M.K. *Green Chemistry Experiments: A Monograph.* – Kiyv: International Publishing House Pvt. Limited, 2012. – 106 p.
10. Eldin A.B., Ismaiel O.A., Hassan W.E., Shalaby A.A. Green analytical chemistry: Opportunities for pharmaceutical quality control // *J. Anal. Chem.* – 2016. – V. 71, N 9. – P. 861–889.
11. Барвінченко В.Н., Ліпковская Н.А., Федянина Т.В., Ругаль А.А. Влияние супрамолекулярных взаимодействий с катионными ПАВ на адсорбцию флавоноидов на поверхности высокодисперсного кремнезема // *Коллоидный журнал.* – 2014. – Т. 76, № 2. – С. 157–163.
12. Барвінченко В.Н., Ліпковская Н.А. Влияние катионного димерного ПАВ этония на физико-химические свойства кверцетина в растворах и на поверхности высокодисперсного кремнезема // *Коллоидный журнал.* – 2018. – Т. 80, № 1. – С. 47–52.
13. Ліпковская Н.А., Барвінченко В.Н. Физико-химические свойства 3-рутинозид-5,7,3',4'-тетрагидроксифлавона в водных растворах ПАВ – этония // *Журн. физ. химии.* – 2018. – Т. 92, № 9. – С. 1416–1420.
14. Pełal A., Pырzynska K. Evaluation of Aluminium Complexation Reaction for Flavonoid Content Assay // *Food Anal. Methods.* – 2014. – V. 7, Iss. 9. – P. 1776–1782.
15. Бернштейн И.Я., Каминский Ю.Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии – Ленинград: Химия, 1986. – 200 с.

16. Tombáč E., Szekeres M. Interfacial acid-base reactions of alumina oxide dispersed in aqueous electrolyte solutions. 1. Potentiometric study on the effect of impurity and dissolution of solid phase // *Langmuir*. – 2001. – V. 17, N 5. – P. 1411–1419.
17. Westall J.C., Hohl H. A comparison of electrostatic models for the oxide/solution interface // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 1980. – V. 12, N 4. – P. 265–294.
18. Липковская Н.А., Барвинченко В.Н., Федянина Т.В., Ругаль А.А. Спектральные и кислотно-основные свойства гидроксифлавонов в водных растворах катионных Gemini-ПАВ // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 2014. – Т. 81, № 4. – С. 589–594.
19. Тихомирова Т.И., Кубышев С.С., Иванов А.В. Модифицирование поверхности оксида алюминия полифункциональными органическими реагентами // *Журн. физ. химии*. – 2013. – Т. 87, № 8. – С. 1366–1370.
20. Jiang L., Gao L., Liu Y. Adsorption of salicylic acid, 5-sulfosalicylic acid and Tiron at the alumina – water interface // *Colloids Surf. A*. – 2002. – V. 211, N 2–3. – P. 165–172.
21. Казыцина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопии в органической химии. – Москва: Высшая школа, 1971. – 264 с.
22. Malešev D., Kuntić V. Investigation of metal-flavonoid chelates and the determination of flavonoids via flavonoid complexing reactions (review) // *J. Serb. Chem. Soc.* – 2007. – V. 72, N 10. – P. 921–939.
23. Cornard J.P., Merlin J.C. Spectroscopic and structural study of complexes of quercetin with Al (III) // *J. Inorg. Biochem.* – 2002. – V. 92, N 1. – P. 19–27.
24. Рошаль А.Д., Сахно Т.В. Теоретический анализ структуры комплексов 5-гидроксифлавонов с ионами металлов и производными бора // *Вестн. ХНУ*. – 2002. – № 532. Химия, вып. 7(30). – С. 237–243.
25. De Souza R.F.V., de Giovanni W.F. Synthesis, spectral and electrochemical properties of Al(III) and Zn(II) complexes with flavonoids // *Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2005. – V. 61, N 9 – P. 1985–1990.

REFERENCES

1. Sangeetha K.S.S., Umamaheswari S, Reddy C.U.M., Kalkura S.N. Flavonoids: therapeutic potential of natural pharmacological agents. *Int. J. Pharm. Sci. Res.* 2016. 7(10): 3924.
2. Wang W.Y., Sun C.X., Mao L.K., Ma P., Liu F., Yang J., Gao Y. The biological activities, chemical stability, metabolism and delivery systems of quercetin: A review. *Trends. Food Sci. Technol.* 2016. 56: 21.
3. Tarakhovsky, Yu.S., Kim Yu.A., Abdrasilov B.S., Muzafarov E.N. *Flavonoids: biochemistry, biophysics, medicine*. (Pushchino: Synchrobook, 2013). [in Russian].
4. Yashin Ya.I., Ryzhnev V.Yu., Yashin A.Ya., Chernousova N.I. *Natural antioxidants. The content in food and their impact on human health and aging*. (Moscow: TransLit, 2009). [in Russian].
5. Nacz M., Shahidi F. Extraction and analysis of phenolics in food. Review. *J. Chromatogr. A*. 2004. 1054(1–2): 95.
6. Rijke E., Out P., Niessen W.M.A., Ariese F., Gooijer C., Brinkman Udo A.Th. Analytical separation and detection methods for flavonoids. *Trends. Food Sci. Technol.* 2016. 56: 21.
7. Dmitrienko S.G., Kudrinskaya V.A., Apiari V.V. Methods of isolation, concentration and determination of quercetin. *J. Anal. Chem.* 2012. 67(4): 340.
8. Anastas P.T., Warner J.C. *Green Chemistry: Theory and Practice*. (Oxford: Oxford University Press, 2000).
9. Sharma R.K., Sidhwani I.T., Chaudhuri M.K. *Green Chemistry Experiments: A Monograph*. (Kiyv: International Publishing House Pvt. Limited, 2012).
10. Eldin A.B., Ismaiel O.A., Hassan W.E., Shalaby A.A. Green analytical chemistry: Opportunities for pharmaceutical quality control. *J. Anal. Chem.* 2016. 71(9): 861.
11. Barvinchenko V.N., Lipkovskaya N.A., Fedyanina T.V., Rugal' A.A. Influence of supramolecular interactions with cationic surfactants on the adsorption of flavonoids on the surface of highly dispersed silica. *Colloid. J.* 2014. 76(2): 157.
12. Barvinchenko V.N., Lipkovskaya N.A. Effect of cationic dimeric surfactant etonium on the physicochemical properties of quercetin in solutions and on the surface of highly dispersed silica. *Colloid. J.* 2018. 80(1): 47.
13. Lipkovskaya N.A., Barvinchenko V.N. Physical and chemical properties of 3-rutinoside-5,7,3',4'-tetrahydroxyflavone in aqueous solutions of surfactant – etonium. *Russ. J. Phys. Chem.* 2018. 92(9): 1416.
14. Pełal A., Pyrzynska K. Evaluation of Aluminium Complexation Reaction for Flavonoid Content. Assay. *Food Anal. Methods*. 2014. 7(9): 1776.

15. Bernstein I.Ya., Kaminsky Yu.L. *Spectrophotometric analysis in organic chemistry*. (Leningrad, Khimiya, 1986). [in Russian].
16. Tombácz E., Szekeres M. Interfacial acid-base reactions of alumina oxide dispersed in aqueous electrolyte solutions. 1. Potentiometric study on the effect of impurity and dissolution of solid phase. *Langmuir*. 2001. **17**(5): 1411.
17. Westall J.C., Hohl H. A comparison of electrostatic models for the oxide/solution interface. *Adv. Colloid Interface Sci.* 1980. **12**(4): 265.
18. Lipkovskaya N.A., Barvinchenko V.N., Fedyanina T.V., Rugal' A.A. Spectral and acid-base properties of hydroxyflavones in aqueous solutions of cationic hemini-surfactants. *J. Appl. Chem.* 2014. **81**(4): 589.
19. Tikhomirova T.I., Kubyshev S.S., Ivanov A.V. Modifying the surface of aluminum oxide with polyfunctional organic reagents. *Russ. J. Phys. Chem.* 2013. **87**(8): 1366.
20. Jiang L., Gao L., Liu Y. Adsorption of salicylic acid, 5-sulfosalicylic acid and Tiron at the alumina – water interface. *Colloids Surf. A*. 2002. **211**(2–3): 165.
21. Kazitsina L.A., Kupletskaya N.B. *The use of UV, IR, NMR spectroscopy in organic chemistry*. (Moscow: Higher. School, 1971). [in Russian].
22. Malešev D., Kuntić V. Investigation of metal-flavonoid chelates and the determination of flavonoids via flavonoid complexing reactions (review). *J. Serb. Chem. Soc.* 2007. **72**(10): 921.
23. Cornard J.P., Merlin J.C. Spectroscopic and structural study of complexes of quercetin with Al(III). *J. Inorg. Biochem.* 2002. **92**(1): 19.
24. Roshal' A.D., Sakhno T.V. Theoretical analysis of the structure of 5-hydroxyflavone complexes with metal ions and boron derivatives. *Vestn. KhNU*. 2002. 532. Chem. **7**(30): 237.
25. De Souza R.F.V., de Giovanni W.F. Synthesis, spectral and electrochemical properties of Al(III) and Zn(II) complexes with flavonoids. *Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2005. **61**(9): 1985.

Надійшла 05.08.2019, прийнята 25.05.2020