



Кинетические и равновесные параметры сорбции кверцетина анионообменниками

Удалова Н.А., Карпов С.И., Селеменев В.Ф., Шармар И.А.

Воронежский государственный университет, Воронеж

Аннотация

Изучена сорбция кверцетина на анионитах различной пористости в ОН- и СI-форме в статических условиях. Рассчитаны равновесные (величины коэффициента распределения K_p) и кинетические (эффективные коэффициенты диффузии $D_{эфф}$) параметры сорбции кверцетина на анионитах АВ-17-2П, АВ-17-6М в СГ и ОН⁻-формах. Изучен механизм взаимодействия кверцетина с указанными анионообменниками методами электронной микроскопии и ИК-спектроскопии

Введение

Одно из ведущих мест в области профилактики и лечения заболеваний занимают лекарства природного происхождения, среди которых выделяются препараты, полученные на основе растительного сырья. Флавоноидные соединения представляют собой распространенную группу природных фенольных веществ, из которых вырабатываются эффективные, практически нетоксичные препараты с широким спектром фармакологического действия. [1]. Сырьевой базой для получения флавоноидов служат ценные лекарственные растения, и поэтому сейчас особенно актуально стоит вопрос о создании экономичных методов контроля, их переработки и анализа выделенных компонентов на стадиях производства лекарственных препаратов в готовом продукте. В настоящее время решение этой задачи возможно лишь с помощью современных физико-химических и физических методов, что в свою очередь требует систематического исследования фундаментальных молекулярных характеристик флавоноидов. Многие годы основными методами выделения, очистки и концентрирования веществ являлись жидкостная экстракция, тонкослойная хроматография [2]. Подготовка образцов с помощью указанных методов - это длительный и многоступенчатый процесс, требующий расхода большого количества особо чистых растворителей и реактивов, дополнительного оборудования и значительных трудозатрат. Кроме того, эти методы связаны с недостаточной воспроизводимостью результатов измерения, низкой степенью извлечения и очистки веществ. В последнее время получил распространение метод, основанный на выделении интересующих компонентов путём сорбции на твёрдых носителях, который позволяет варьировать природу и силу взаимодействия образца с сорбентом и элюентом [3].

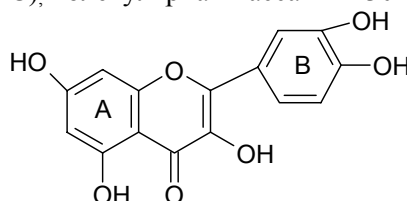
В настоящее время изучена сорбция флавоноидов на силикагелях, оксиде алюминия и ряде других неорганических адсорбентов. Однако последние обладают каталитическим действием и способны снижать антиоксидантную активность флавоноидов [4]. Для разделения физиологически активных веществ могут использоваться ионообменные материалы, на которых наряду с ион-ионными могут проявляться ион-дипольные, диполь-

дипольные и дисперсионные взаимодействия [5,6]. Комбинация ионообменных свойств со способностью веществ к межфазному распределению, возможность участия молекул в образовании связей различной природы дает основание использовать ионообменные материалы как эффективные среды для разделения и выделения физиологически активных веществ из водно-этанольных экстрактов лекарственных растений. Природа подобных взаимодействий в системе «ионообменник–водно-этанольный раствор флавоноида» не изучена.

Цель работы: изучение сорбции флавоноидов ионообменными материалами из водно-этанольных растворов.

Эксперимент

В качестве исследуемых веществ использовали кверцетин (Merck), $C_{15}H_{10}O_7$, 7,5,3,3',4'-пентаоксифлавоон (IUPAC), молекулярная масса $M = 302,24$ г/моль.



В работе использовали высокоосновные анионообменники АВ-17-2П - 2 % ДВБ; АВ-17-6М - 6 % ДВБ. [7].

Сорбцию кверцетина изучали из водно-этанольных растворов (объемная доля этанола составляла 70%) с концентрациями от $1.0 \cdot 10^{-3}$ - $1.00 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Зависимость количества сорбированного кверцетина во времени изучали методом ограниченного объема [7]. Основные условия проведения опытов: $V_{p-ра} \gg V_{смоля}$ и хорошо перемешиваемый раствор. Сорбцию кверцетина из водно-этанольных рабочих растворов кверцетина изучали на предварительно подготовленных анионитах АВ-17-6М, АВ-17-2П в Cl- и OH-формах в статических условиях. Количество сорбированного флавоноида рассчитывали по убыли концентрации кверцетина в равновесном растворе. Для работы использовали фракцию зёрен размером $d_{cp} = 0,375$ мм. Масса навески анионитов АВ-17-2П, АВ-17-6М, составляла 0,5000 г. С сорбентом контактировало 50.00 мл водно-этанольного рабочего раствора кверцетина (этанол 70%) известных концентраций от $1.0 \cdot 10^{-3}$ - $1.00 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Спектрофотометрическое определение кверцетина проводили на спектрофотометре СФ-56 при длине волны 343 нм, с толщиной поглощающего слоя 1,00 см. Концентрацию флавоноида в контактирующем растворе определяли методом градуировочного графика.

Изучение механизма массопереноса веществ с учетом межмолекулярных взаимодействий в гетерогенных многокомпонентных системах «ионит-растворитель-вещество» проводили методом ИК-спектроскопии и электронной микроскопии на спектрометре с Фурье преобразованием «Инфралюм ФТ-02» и Bruker Vertex-70» в области волновых чисел 4000 - 400 cm^{-1} и сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM -6380 LV соответственно. Обработку ИК-спектров проводили в программе Grams 32/4. Спектры представляли в координатах A_{ν}/A_{2924} от ν (cm^{-1}), проводя нормировку на интенсивность полосы (2924 cm^{-1} – валентные колебания СН-группы). Электронные микрофотографии поверхности гранул используемых ионообменников снимали с кратностью увеличения 1:1000, что позволяло изучать поверхность ионообменников размером до 10 мкм.

Результаты и их обсуждение

Использование ионообменных материалов часто представляется как ионообменное разделение. Однако, в ряде случаев ионообменники, обладающие полярными

функциональными группами способны поглощать вещества не только за счёт реакций ионного обмена, но и необменно за счёт ион-дипольных, диполь-дипольных и дисперсионных взаимодействий. Сорбцию кверцетина из водно-этанольных рабочих растворов изучали в статических условиях на предварительно кондиционированных и переведённых в СI- и ОН-форму анионитах АВ-17-6М, АВ-17-2П. Изотермы сорбции для всех рассматриваемых ионитов представлены на рис.1 (1, 2, 3, 4).

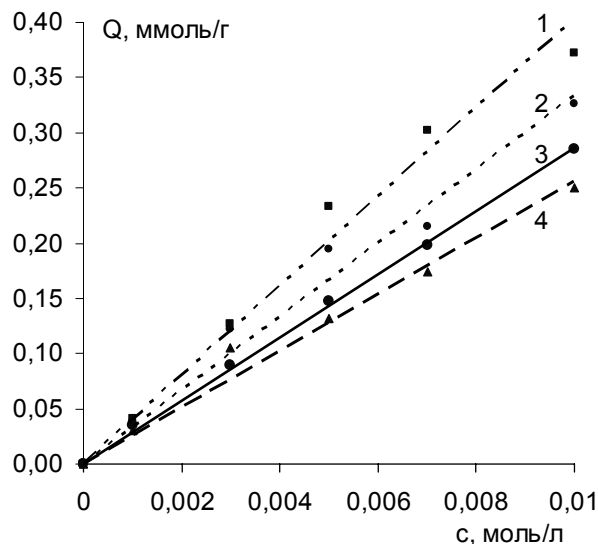


Рис. 1. Зависимость количества поглощенного кверцетина анионитами АВ-17-2П ОН-форма (1) АВ-17-6М ОН-форма (2) АВ-17-6М СI-форма (3), АВ-17-2П СI-форма (4) от концентрации исходного раствора в статических условиях

Как видно из рисунка, изотермы имеют линейный вид, что характерно для распределительных вариантов хроматографии, обуславливающих большее средство одной из фаз по отношению к сорбируемому веществу. В данном случае для оценки необменного поглощения можно использовать константу распределения:

$$K_p = \frac{Q}{C}, \quad (1)$$

где Q – количество сорбированного вещества на 1 г ионообменника (ммоль/г), C – концентрация вещества в растворе (моль/л).

Равновесие в системе “сорбент - раствор кверцетина” устанавливается в течении 24-48 часов в зависимости от ионообменника и в течение 6-7 последующих суток практически не изменяется. Прямолинейный вид изотермы сорбции позволил рассчитать для оценки селективности сорбции кверцетина - коэффициент распределения, который в водно-этанольных средах достигает $K_p=32$ на обоих анионитах АВ-17-2П и АВ-17-8 в ОН-форме $K_p=32$; на анионитах АВ-17-2П и АВ-17-8 в СI-форме $K_p=30$ и 24 соответственно.

При описании и моделировании ионообменного разделения и выделения веществ с использованием ионообменных материалов необходимо знание кинетических параметров сорбции флавоноидов. Кинетические кривые были получены методом ограниченного объёма [7]. Анализ кривых показывает, что сорбция кверцетина на ОН-форме протекает с большей скоростью, чем на хлоридной форме. Для всех рассматриваемых анионитов уже к 200 минутам поглощение кверцетина достигает 0,2 ммоль/г. В то время как на СI-форме поглощение достигает 0,1 ммоль/г только через 400 минут с момента контакта ионообменников с растворами флавоноида рис.2 (1, 2, 3, 4).

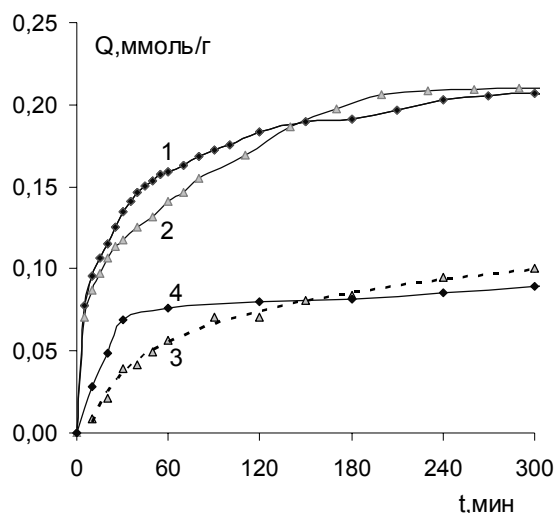


Рис.2. Кинетические кривые сорбции кверцетина анионитами АВ-17-2П ОН-форма (1) АВ-17-6М ОН-форма (2) АВ-17-6М Сl-форма (3), АВ-17-2П Сl-форма (4)

Поглощение кверцетина меняет свой характер в зависимости от типа ионообменника. На пористом анионите АВ-17-2П протекает с большей скоростью, особенно в начальные моменты времени (до 50 минут контакта). Это может быть связано с высокой проницаемостью ионита по отношению к объемным молекулам кверцетина. Изменение механизма массопереноса флавоноида на макропористом АВ-17-6М может обуславливать изменение вида кинетической зависимости. Сорбция кверцетина значительно замедляется на конечных стадиях обмена.

Количественные характеристики относительной скорости сорбции флавоноидов можно охарактеризовать в рамках теоретических основ кинетики ионного обмена. Однако в большинстве работ по сорбции органических молекул ионообменными материалами отмечается ограниченность применения теоретических положений, разработанных для обмена ионов малого размера [8,9,10]. Многие трудности вызываются очень медленной скоростью достижения ионообменного равновесия. Поглощение органических молекул сопровождается рядом дополнительных неоионообменных взаимодействий.

Наиболее изученной является кинетика ионообменной сорбции минеральных ионов. Впервые количественно кинетику ионного обмена на сульфокатионитах рассматривали Бойд с соавторами [11] для обмена изотопов. Ими было отмечено, что ионы способны перемещаться, подчиняясь законам диффузии.

Второй закон Фика:

$$\frac{\partial \bar{c}_i}{\partial t} = -\bar{D}_i \operatorname{divgrad} \bar{c}_i \quad (2)$$

Решение уравнения (1) имеет вид:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(n^2 Bt)}{r_o^2} \quad (3)$$

Здесь

$$B = \pi^2 \frac{\bar{D}}{r_o^2} \quad (4)$$

$$F(t) = \frac{Q_t}{Q_{\infty}}, \quad (5)$$

где Q_t и Q_{∞} - количество вещества, поглощенное ионитом к данному моменту времени и предельное.

Применение диффузионных законов для описания скорости ионообменных процессов приводит к необходимости следующих допущений:

- фаза ионообменника рассматривается как квази-гомогенный гель;
- отсутствует конвективный массоперенос;
- градиенты коэффициентов активности не рассматриваются;
- индивидуальные коэффициенты диффузии предполагаются постоянными;
- предполагается возникновение локального равновесия между ионообменником и раствором на участке поверхности.

После этого появляется много работ, в которых делается попытка применить теорию Бойда-Адамсона-Майерса к более сложным системам обмена ионов и молекул. Однако использование подобного подхода для сорбции органических ионов и молекул не всегда позволяет получать адекватные результаты.

Как было отмечено в работе [12] при выводе уравнений, описывающих кинетику ионного обмена, вводится целый ряд предположений:

- пренебрегают ассоциацией фиксированных ионов и противоионов,
- изменением набухания в процессе обмена,
- градиентами коэффициентов активности.

Так в случае внутридиффузионной («гелевой») кинетики наибольшее значение имеют эффекты внутри ионита. Если при поглощении минеральных ионов в сильнокислотных и высокоосновных ионообменниках явление ассоциации оказывает небольшое влияние, то при сорбции органических молекул роль межмолекулярных взаимодействий возрастает.

При этом следует говорить о нескольких параллельно протекающих процессах:

1. Ионный обмен (ион-ионные взаимодействия).
2. Протолитические процессы (изменение ионных форм сорбируемых веществ).
3. Межмолекулярные взаимодействия (ассоциация).
4. Связанные с протолизом процессы с участием молекул растворителя, сольватация

а) сорбата и б) сорбента.

5. Как следствие пункта 4б необходимо учитывать набухание ионообменников при сорбции веществ.

Перечисленные эффекты количественно практически не учитываются и рассматриваются только качественно. Часто это связано с недостатком экспериментальных данных.

Для расчета коэффициентов диффузии флавоноидов необходимо знание наиболее медленной стадии ионообменного процесса. Известно, что существуют несколько стадий лимитирующих массоперенос в системе ионообменник-раствор. Хорошо известны и математически описаны модели внутри- и внешне-и смешаннодиффузионной и химической кинетики. По литературным данным сорбция органических веществ ионообменными материалами лимитируется внутренней диффузией. Одним из критериев, которые могут служить надежным признаком отнесения к одному из типов кинетики является вид зависимостей в координатах F от $(t)^{1/2}$, и $-\ln(1-F)$ от t . Как отмечено в работах Бойда и Самсонова [8,9], линейность первой зависимости при малых степенях заполнения может быть удовлетворительной характеристикой для того, чтобы отличить внешне- от внутринеидиффузионной кинетики. В нашем случае имеет место линейная зависимости F от $(t)^{1/2}$ для всех используемых ионообменников при степенях завершенности процесса около 0,05, что может указывать на внутридиффузионное лимитирование процесса сорбции [8]. Линейность же второй зависимости $-\ln(1-F)$ от t может указывать на внешнедиффузионный механизм, либо химическую кинетику. Нелинейность же кривых в указанных координатах позволяет полагать, что общее лимитирование процесса сорбции не связано с химической и внешнедиффузионной кинетикой [8].

Отнесение кинетических кривых к одному из типов кинетики позволяет рассчитывать по экспериментальным кривым эффективные коэффициенты диффузии, представляющие собой кинетические коэффициенты, учитывающие как диффузионные особенности транспорта молекул в сорбционной системе, так и параллельно протекающие

процессы набухания ионообменника, протолиза, сольватации сорбата. Действительно использование $D_{\text{эфф}}$ в качестве энергетических характеристик достаточно сомнительно, но эффективные коэффициенты диффузии могут служить в качестве характеристик сорбции флавоноидов в данной системе. При малых заполнениях ($F(t) < 0,05$) удобно пользоваться приближёнными выражениями для функции $F(t)$, полученным без учёта кривизны границы диффузионной области [8]. Внутридиффузионное лимитирование процесса сорбции кверцетина позволяет рассчитывать величины эффективных коэффициентов диффузии по уравнениям[8,9]:

$$D = \frac{F^2 \cdot r_0^2 \cdot \pi}{36 \cdot t} \quad (\text{см}^2/\text{с}) \quad (6)$$

Посчитанные величины эффективных коэффициентов диффузии представлены на рис.3

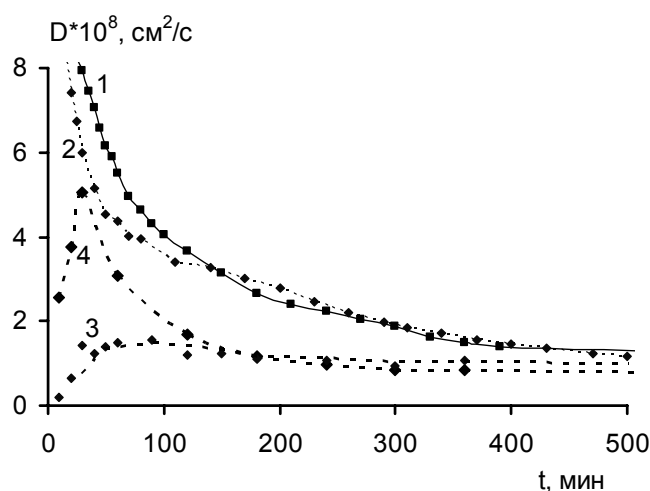


Рис.3. Зависимости эффективных коэффициентов диффузии от времени для сорбции кверцетина на АВ-17-2П (1), АВ-17-6М (2) в ОН -форме, АВ-17-2П (3), АВ-17-6М (4) в СI-форме при $Q=Q_{\text{eq}}$.

Коэффициенты диффузии кверцетина на анионите АВ-17-2П не постоянны и имеют максимальное значение в начальные моменты сорбции. Поглощение же кверцетина анионитом АВ-17-6М имеет одинаковый порядок величины коэффициента диффузии и он остается постоянным в ходе всей сорбции. Сопоставление результатов сорбции в статических условиях и кинетических параметров указывает на то, что сорбция на макропористом анионите с 2% ДВБ и на анионите с 6% ДВБ имеет различный механизм массопереноса. В первом случае наблюдается значительное поглощение в первые моменты контакта. В дальнейшем при насыщении анионита кверцетином массоперенос замедляется. Для анионообменника АВ-17-6М насыщение флавоноидом протекает с приблизительно постоянной скоростью. Анализ кривых сорбции кверцетина во времени указывает на различия, как в количестве поглощаемого флавоноида, так и характере массопереноса. Можно полагать, что подобная особенность сорбции связана с затруднением транспорта вещества в фазе сорбента в начальный момент времени. Расчёт эффективных коэффициентов диффузии показал, что если в процессе сорбции кверцетина на анионите пористом анионообменнике АВ-17-2П $D_{\text{эфф}}$ снижаются и имеют порядок $10^{-8} - 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$, то поглощение флавоноида анионитом АВ-17-6М сопровождается ростом коэффициента диффузии с одной стороны и минимальным значением с другой. Подобная закономерность связана с изменением пористости сорбента: АВ-17-6М при большем процентном содержании кросс-агента характеризуется меньшими коэффициентами диффузии в начальные моменты контакта раствора с сорбентом. В процессе сорбции в отличие от выше названных сорбентов происходит увеличение объема пор ионообменника, что сопровождается увеличением проницаемости. Можно полагать, что набухание

ионообменника может положительно влиять на увеличение пор в ионите и, как следствие, обуславливать рост коэффициентов диффузии флавоноида.

Для уточнения механизма сорбции кверцетина анионитами в нашей работе исследовались образцы анионообменников АВ-17-2П и АВ-17-6М до и после сорбции кверцетина методом просвечивающей электронной микроскопии.

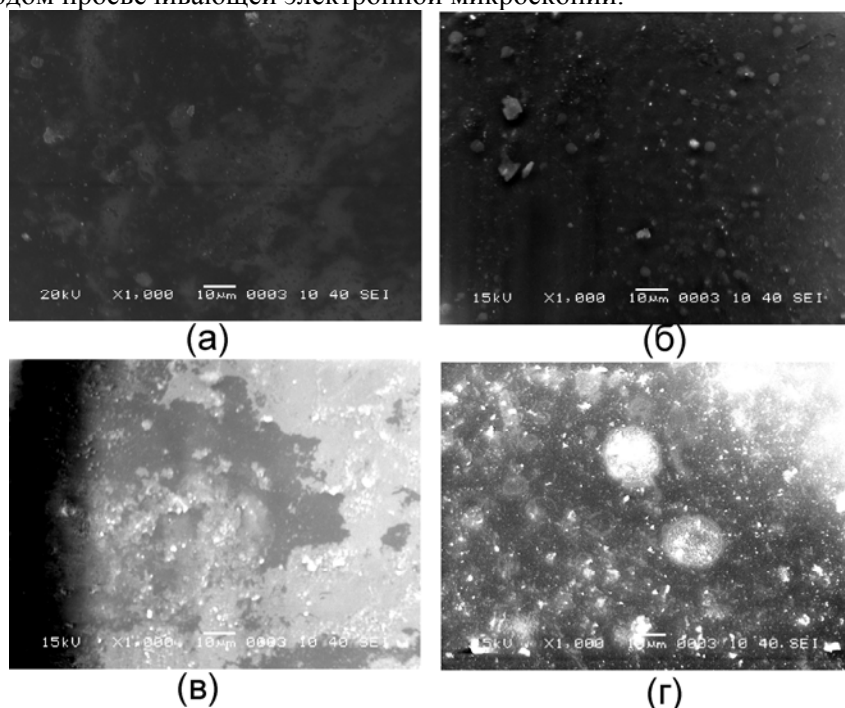


Рис.4. Микрофотографии образцов анионитов АВ-17-2П и АВ-17-6М до (а, б), и (в, г) после сорбции кверцетина (разрешение 10 мкм, увеличение 1000)

На рис.4 (а,б) приведены электронные микрофотографии анионитов до сорбции, которые представляют собой однородные поверхности без каких-либо четких образований. Вид фотографий гранул ионообменника (10000-кратное увеличение) после контакта с растворами кверцетина при исследовании методом электронной микроскопии значительно меняется (рис.4 в, г). Микрофотография анионита АВ-17-2П (рис.4 в) указывает на то, что кверцетин в основном концентрируется внутри пор сорбента и распределен по носителю неравномерно. Россыпь белых пятен на поверхности ионообменника при визуальном рассмотрении поверхности анионита АВ-17-6М (рис. 4 г) представляет собой микрокристаллические образования кверцетина. В данной системе при внутридиффузионном лимитировании процесса молекулы кверцетина образуют на поверхности сорбента межмолекулярные ассоциаты. С одной стороны проявляется большее сродство анионита по отношению к флавоноидам, о чем свидетельствуют величины коэффициентов распределения K_p . Молекулы сорбата стремятся перейти в фазу, обладающую большим сродством по отношению к молекулам кверцетина. С другой стороны диффузионные затруднения приводят к локальному пересыщению растворов и частичной кристаллизации на поверхности ионообменника. Явление пересыщения в фазе катионообменника ранее уже было отмечено в работах Муравьева [13] и Селеменова [14]. Молекулы кверцетина не успевают диффундировать в фазу ионообменника, а образуют ассоциаты на поверхности сорбента.

Сопоставление данных по кинетике сорбции и для анионита АВ-17-2П в меньшей степени проявляется внутридиффузионное лимитирование, особенно на начальных этапах. Наличие объемных пор в анионите АВ-17-2П приводит к преимущественному переносу флавоноидов в фазу сорбента без заметной кристаллизации на границе раздела раствор-ионит.

Различие в механизмах массопереноса не позволяет раскрыть природу межмолекулярных взаимодействий с участием функциональных групп сорбента, полярных

групп сорбата, а также возможность проявления гидрофобных взаимодействий, приводящих в перераспределению растворителя в контактирующих фазах. Известно, что большую роль при сорбции органических молекул ионообменными материалами могут иметь ион-ионные, ион-дипольные, диполь-дипольные, дисперсионные взаимодействия, предполагающие взаимодействие различных групп молекул сорбата, функциональных групп сорбента и молекул растворителя [4,15]. Подобные взаимодействия могут приводить к изменению как длины связи в контактирующих молекулах, так и изменение содержания растворителя, энергии водородных связей. Сравнение ИК-спектров сорбента, сорбата и ионита, насыщенного флавоноидом, позволило сделать заключение о механизме удерживания и характере взаимодействий в системе ионит-растворитель-флавоноид. На рис.5. представлены ИК-спектры образцов кверцетина (1), анионитов АВ-17-2П (2) и АВ-17-6М (3), и сорбентов после сорбции флавоноида (4), (5). Анализ ИК-спектров анионита показывает, что после сорбции флавоноида присутствуют полосы кверцетина при 1268, 1451 (δ C-H), 1604 (ν C=C), 1666 см^{-1} (ν C=O), валентные и деформационные колебания групп флавоноида. Наряду с появлением полос флавоноида происходит снижение полос поглощения колебаний ОН-групп растворителя. Данный факт указывает на уменьшение содержания растворителя в фазе сорбента. Дегидратация ионообменника может быть связана с насыщением сорбента гидрофобным кверцетином, вытесняющим воду и заполнением поры. Можно говорить о необменном поглощении кверцетина. Как отмечено в работе [4,15], в ИК-спектрах 5-оксифлавона смещение полос $\nu_{\text{C=O}}$ в область меньших волновых чисел связано с образованием внутримолекулярной связи 5-оксигруппы и карбонильной группы флавоноида. На ИК-спектрах кверцетина данная полоса при волновом числе 1666 см^{-1} . Валентные колебания карбоксильной группы при указанной частоте характерны для 5-оксипроизводных, в которых образуется внутримолекулярная связь 5-оксигруппы и карбонильной группы. Положение данной полосы не меняется при сорбции кверцетина, то есть можно говорить, что не происходит изменений в карбонильной связи. Подобный факт может указывать на то, что не наблюдается изменений в структуре кольца А молекулы кверцетина, в том числе не происходит разрушения молекул, которое можно было бы ожидать в щелочной среде. Наряду с появлением полос поглощения кверцетина на спектрах анионообменника после сорбции флавоноида, происходит изменения в структуре функциональных групп ионита. На спектре анионита АВ-17-6М после сорбции кверцетина (рис.5, спектр 5) снижается интенсивность полос при 1401, 1430 см^{-1} , появляется полоса при 1580 см^{-1} . Отмеченные полосы относятся к $-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{...OH}$ группам. Можно полагать, что данные изменения в виде спектра анионита связано с ионообменным поглощением кверцетина. Однако в спектрах остаются полосы при 3445 (ν_{OH} в $-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{...OH}$) 1634 см^{-1} (δ OH), 975 (внеплоскостные колебания ОН-групп в $-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{...OH}$), указывающие на сохранение части функциональных групп в исходном состоянии, не участвующих в фиксации молекул кверцетина.

Сорбция флавоноида происходит за счет необменного поглощения с образованием водородных связей с участием оксигрупп кверцетина. Как было показано выше, поглощение кверцетина анионообменниками АВ-17-6М и АВ-17-2П характеризуется различными эффективными коэффициентами диффузии в фазе ионита. Отмеченный характер изменения кинетических параметров указывает на изменение механизма массопереноса, а также закрепления молекул в фазе ионита. Как и в случае поглощения кверцетина на анионите АВ-17-6М, на АВ-17-2П имеет место снижение интенсивности полос 1634, 1651 см^{-1} , относящихся к деформационным колебаниям ОН-групп воды. Таким образом, происходит ее вытеснение из анионообменника в процессе массопереноса кверцетина. Абсорбционные полосы при 1487 см^{-1} можно отнести к деформационным колебаниям метиленовой группы [4] в $-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{...OH}^-$. Поглощение кверцетина на анионите АВ-17-2П приводит к смещению данной полосы в коротковолновую область (до 1475 см^{-1}) и появлению полосы в области 1433-1428 см^{-1} . Возникновение новых полос поглощения в области 1450-1400 см^{-1} при наличии группировки $-\text{CH}_2-\text{N}^=$ указывает на переход от амина к его солевой форме.

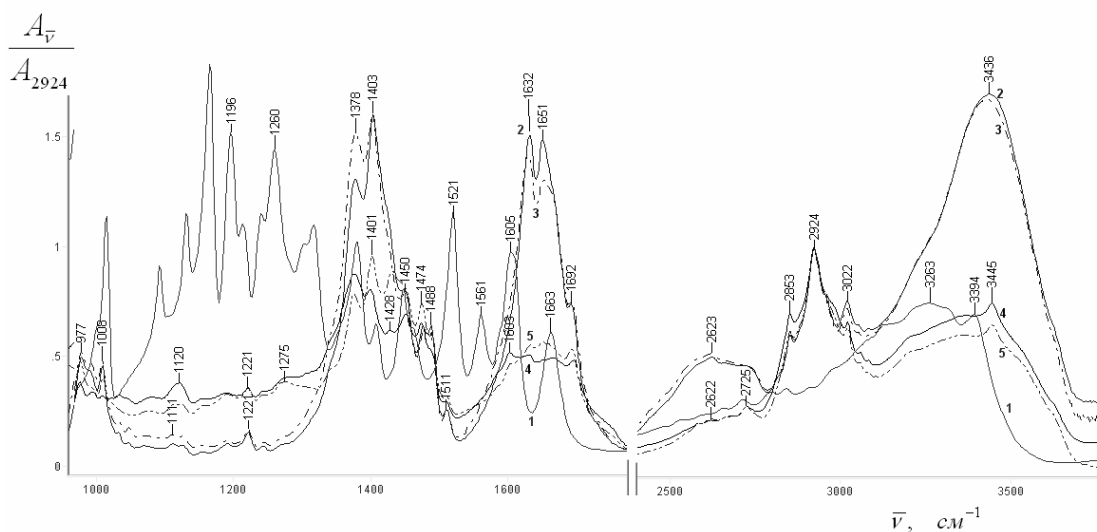


Рис.5. ИК-спектры кверцетина (1), образцов анионита АВ-17-2П (2), АВ-17-6М (3), образцов анионита АВ-17-2П (4), АВ-17-6М (5) после сорбции кверцетина

То есть можно говорить о протекании ионообменного закрепления кверцетина за счет ионных взаимодействий солевой формы функциональной группы анионита и аниона кверцетина. Сравнение ИК-спектров анионообменников АВ-17-2П и АВ-17-6М показывает, что интенсивности полос при 1604 см^{-1} ($\nu \text{ C}=\text{C}$ кверцетина) и $1632, 1651 \text{ см}^{-1}$ ($\delta \text{ OH}$ растворителя) взаимосвязаны при сорбции флавоноида. Увеличение интенсивности полос при 1604 см^{-1} (сорбция на АВ-17-2П) сопровождается относительным уменьшением абсорбционных максимумов при $1632, 1651 \text{ см}^{-1}$. Можно полагать, что увеличение содержания кверцетина в фазе ионита сопровождается вытеснением воды и этанола из сорбента, что увеличивает возможность как необменного закрепления, так и реализацию ион-ионных взаимодействий. Действительно, АВ-17-2П, являясь пористым сорбентом, может подвергаться десольватации в присутствии кверцетина в большей степени, чем АВ-17-6М. Аналогичные выводы можно сделать при рассмотрении спектров рассматриваемых сорбентов в области валентных колебаний ОН-групп. Интенсивность полос при 1433 см^{-1} (сорбция кверцетина на АВ-17-6М) и 1428 см^{-1} (АВ-17-2П) выше в случае поглощения первым сорбентом. Макропористая структура АВ-17-6М и протекание сорбции с меньшей скоростью на фоне сохранения части растворителя в фазе сорбента обуславливает снижение возможности ионообменного закрепления. Данный факт указывает на то, что ион-ионный механизм взаимодействий в большей степени лимитируется присутствием растворителя и меньшей скоростью ее вытеснения.

Таким образом, в настоящей работе изучена сорбция кверцетина на анионитах различной пористости в ОН- и СI-форме и рассмотрен механизм взаимодействия кверцетина с используемыми анионообменниками. Показано, что сорбция флавоноида из водно-этанольных растворов представляет собой многостадийный процесс, предполагающий перераспределение сорбата между двумя контактирующими фазами. Сорбция характеризуется линейными изотермами сорбции, что свойственно распределительному варианту хроматографии. Анионообменники АВ-17-2П и АВ-17-6М в СI⁻ и ОН⁻-формах избирательно поглощают флавоноиды из водно-этанольных растворов с величинами коэффициентов распределения от 28 до 34. Однако стоит отметить медленную кинетику массопереноса флавоноидов в сорбционной системе, что, однако, характеризует большинство объемных органических молекул. Неоднозначна зависимость эффективных коэффициентов диффузии от степени завершенности процесса. При низких степенях завершенности процесса на пористом анионите $D_{\text{эфф}}$ значительно больше, чем при сорбции кверцетина на ионите с большим содержанием сшивающего агента, снижающего объем пор. В свою очередь увеличение диффузионных затруднений приводит к частичной

кристаллизации флавоноита на поверхности АВ-17-6М в отличие от его сорбции в объеме ионита с 2% содержанием дивинилбензола.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых и ведущих научных школ (код проекта МК-1314.2005.3), а также Германской службы академических обменов (DAAD) и Министерства образования и науки РФ (РНП.2.2.2.3.9621).

Список литературы

1. Plant Flavonoids in Biology and Medicine. II: Biochemical, Cellular and Medicinal Properties. Progress in Clinical and Biological Research, vol. 280, ed. Cody, V., Middleton, E., Harborne, J. B., and Beretz, A., Alan R. Liss, New York, 1988.
2. Яшин А.Я., Яшин Я.И. Определение природных полифенольных соединений в пищевых продуктах, напитках и лекарственных формах ВЭЖХ с амперометрическим детектированием.// Всероссийский симпозиум. Тез. докл. Москва, 15-19 марта 2004 . 208 с.
3. Дурмишидзе С.В. Флавоноиды и оксикоричные кислоты некоторых представителей дикорастущей флоры Грузии. Тбилисси: Мецнибебра, 1981. сс. 5-177.
4. Георгиевский Е.П., Рыбаченко А.И., Казаков А.Л.. Физико-химические и аналитические характеристики флавоноидных соединений. Ростов: Изд-во Ростовского университета, 1988. 143 с.
5. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Ленинград: Химия, 1970. 336 с.
6. Кокотов Ю.А., Золотарева П.П., Елькин. Г.Э. Теоретические основы ионного обмена. Ленинград: Химия, 1986. 280 с.
7. Селеменев В.Ф., Славинская Г.В., Хохлов В.Ю и др. Практикум по ионному обмену. Воронеж: Воронеж. гос. ун-т, 2004. 160 с.
8. Самсонов Г.В., Тростянская Е.В., Елькин Г.Э. Ионный обмен. Сорбция органических веществ. Ленинград: Наука, 1969. 336 с.
9. Бойд Г.Е., Адамсон А.В., Майерс. Л.С. Хроматографический метод разделения ионов. Москва: Химия, 1949. 333-370 с.
10. Карпов С.И., Кузьминых В.А., Матвеева М.В., Селеменев В.Ф., Олейникова Ю.А.. Определение кинетических параметров сорбции ароматических аминокислот сульфокатионитом КУ-2-8// Сорбционные и хроматографические процессы. 2003. Т. 3. Вып. 6 . С. 688-698.
11. Boyd G.E., Adamson A.W., Meyers L. Exchange adsorption of ions from aq. solutions by org. zeolites. II. Kinetics//J.Am.Chem. Soc. 1947. V.69. P.2836.
12. Гельферих Ф. Иониты. М.: ИЛ, 1962. 490 с.
13. Д.Н. Муравьев, О.Н. Обрезков. Исследование сверхэквивалентной сорбции цвиттерлитов// Журн. физ. химии. 1986. Т. 60, № 2. С.396-400.
14. Селеменев В.Ф., Загородний А.А., Полупанов Н.В. и др. Ионообменное изотермическое пересыщение на анионите АВ-17-2П// Журн. физ. химии. 1986. Т.60, № 6. С.1461-1464.
15. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Практическое руководство. Перевод с английского канд. хим. наук Н.Б. Куплетской и Л.М. Эпштейн под ред. Кан. Хим. Наук А.А. Мальцева. Москва: Мир, 1965.