



УДК 547.918

Кинетика сорбции сапонина и олеаноловой кислоты на анионите АВ-17-2П

Мироненко Н.В., Михина И.А., Брежнева Т.А., Селеменев В.Ф.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Аннотация

Изучена кинетика сорбции сапонина и его агликона - олеаноловой кислоты на анионите АВ-17-2П. Рассмотрены обменный и необменный механизм поглощения. Показано влияние на скорость сорбции стерического фактора - сахарных остатков в структуре сапонина. На основании полученных данных рассчитаны коэффициенты диффузии сапонина и олеаноловой кислоты

Введение

Тритерпеновые сапонины – производные олеаноловой кислоты с большим успехом применяются в фармацевтической промышленности на протяжении многих лет. Молекулы этих веществ имеют гликозидную структуру и состоят из неполярного агликона - олеаноловой кислоты, обеспечивающей биологическую активность, и полярных сахарных остатков (R_1 и R_2), число которых может меняться в зависимости от условий получения (рис.1). Разработка и контроль качества лекарственных средств на основе сапонинов требует получения образцов данных соединений высокой чистоты с минимальными временными и финансовыми затратами. До настоящего времени основным методом выделения подобных соединений из растительного сырья и их очистки являлась экстракция с последующим переосаждением, позволяющая получить конечный продукт с содержанием сапонинов до 80%.

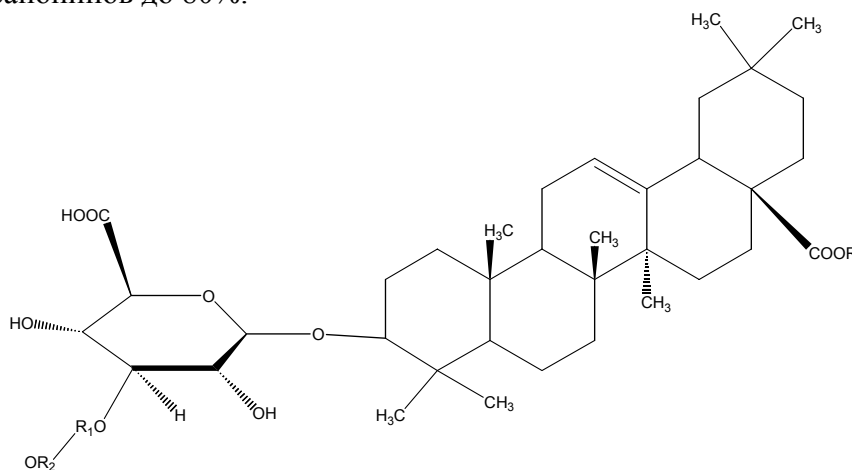


Рис.1. Структурная формула сапонина сахарной свеклы

Замена широко применяемого экстракционного метода выделения сапонинов сорбционным позволила бы провести более эффективную очистку (повысить содержание сапонинов в целевой фракции) и сделать процесс выгодным с экологической точки зрения. Изучение процесса сорбции сапонинов полимерными сорбентами и, в частности, механизма их взаимодействия с функциональными группами последних, является необходимым условием обеспечения эффективности сорбционной очистки выделяемых веществ.

Поскольку ряд работ, проведенных авторами статьи, был посвящен получению отдельной составляющей молекулы сапонины – олеаноловой кислоте, то представлялось возможным изучить ее вклад в общий механизм сорбции, что в дальнейшем позволило бы открыть перспективы использования органических сорбентов для очистки подобных веществ.

Эксперимент

Известно [1,2], что взаимодействие ионитов с органическими ионами и молекулами, особенно большими, осуществляется со значительной емкостью только на высокопроницаемых ионитах, поэтому в качестве сорбента нами был выбран анионит АВ-17-2П, обладающий, по данным литературы, достаточно высокими сорбционными характеристиками.

Предварительными исследованиями было установлено, что большей емкостью по сапонины обладает СИ - форма макропористого анионита АВ-17-2П. Объектами исследования являлись стандартный образец сапонины с содержанием основного вещества 98% и образец олеаноловой кислоты, полученный по методике [3] и содержащий 98.2% основного вещества. Процесс поглощения анионитом сапонины и олеаноловой кислоты исследовали в кинетических условиях.

Кривые сорбции сапонины и олеаноловой кислоты из раствора получали, используя метод ограниченного объема [4]. Навеску воздушно-сухого сорбента массой 1.0 ± 0.0002 г заливали в конической колбе с притертой крышкой 1000 мл раствором сапонины с концентрациями 0,2, 1 и 3 мг/мл и олеаноловой кислоты с концентрацией 3 мг/мл. Исходные стандартные растворы сапонины готовили растворением в мерной колбе точной навески образцов этих веществ. На анализ отбирали по 5.00 см^3 раствора через определенные промежутки времени от момента начала опыта. Отобранные аликвоты анализировали на содержание сапонины и олеаноловой кислоты методом УФ-спектрофотометрии. Содержание СИ-ионов в растворе (обменный механизм поглощения) определяли аргентометрическим титрованием (индикатор – 5% раствор хромата калия). Процесс считался завершенным, если с течением времени содержание вещества и СИ- ионов в жидкой фазе не изменялось.

Обсуждение результатов

По полученным экспериментальным данным рассчитывали содержание сапонины в фазе анионита АВ-17-2П, величина которого изменялась с течением времени согласно рис. 2.

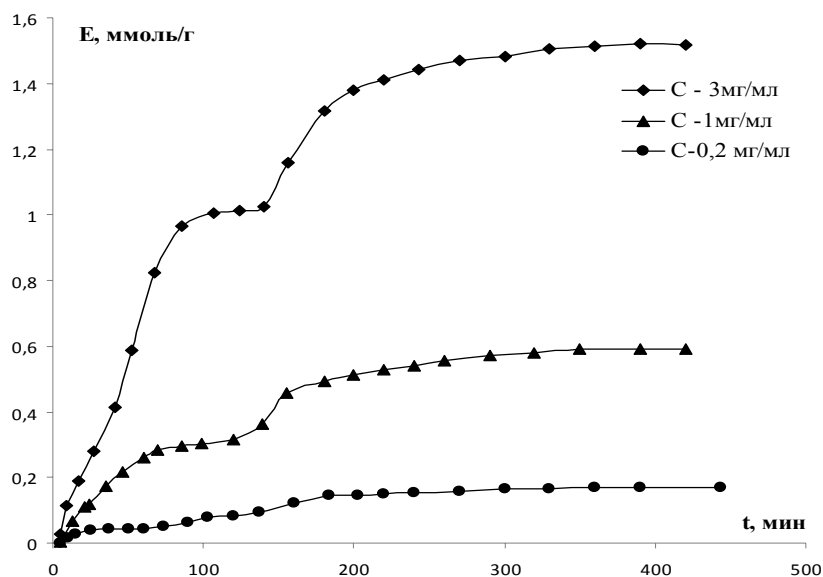


Рис.2. кинетические кривые сорбции сапонаина анионитом АВ-17-2П в CI-форме: C=0,2;1;3 мг/мл

Сложные формы изотерм свидетельствуют о смене механизма сорбционного процесса с течением времени и определяются изменениями, протекающими в контактирующем растворе. На основании данных рисунка 2 можно отметить, что в начальный момент времени (до 80 мин) сорбция растет линейно. Затем на кинетических кривых наблюдается перегиб и горизонтальный участок, соответствующий формированию монослоя вещества. Результаты аргентометрического титрования показали, что первому перегибу на кривых сорбции соответствует обменный механизм поглощения сапонаина ионитом. Одним из информативных методов, позволяющих подтвердить вышеизложенное, является метод ИК-спектроскопии. Были сняты спектры сапонаина и спектры ионита, контактировавшего с растворами сапонаина в концентрациях 0,2; 3 мг/мл (время контакта – 400 мин) рассматриваемых (рис.3). Анализ полученных спектров показал, что интенсивность полос 1514 см^{-1} (колебания COO^- групп агликона – олеаноловой кислоты и соединенной с ним через гликозидную связь группы COO^- глюкуроновой кислоты) и 1727 см^{-1} (колебания C=O в недиссоциированных группах COOH) значительно превышают максимумы при тех же частотах для сапонаина в фазе ионита при всех рассматриваемых концентрациях. Это свидетельствует о присутствии в фазе ионита обменно сорбированного сапонаина, т.е. о протекании реакции ионного обмена [5]. Кроме того, наличие пика при 1727 см^{-1} подтверждает сосуществование в растворе диссоциированных по двум и по одной карбоксильной группе форм сапонаина.

При дальнейшем увеличении времени контакта ионита с раствором сорбция резко возрастает, приобретая полимолекулярный характер, на кривых наблюдается еще один перегиб, возникающий, видимо, за счет дипольных, ионных и гидрофобных взаимодействий органического противоиона с ионитом [1]. Подтверждает наличие указанных сорбат-сорбатных взаимодействий постепенное уширение полосы поглощения (с ростом концентрации сапонаина в фазе ионита) в области $1383\text{-}1414\text{ см}^{-1}$, свидетельствующее о дополнительной стабилизации возникших структур за счет взаимодействия между плоскостями конденсированных колец (стэкинг-эффект) - конденсированной системы агликона сапонаина с бензольным кольцом анионита. О наличии подобного взаимодействия также

свидетельствует уменьшение интенсивности полосы поглощения 1608 см^{-1} в спектрах анионита, насыщенного сапонином, по мере увеличения его концентрации. Подтвержденная экспериментально возможность сорбции сапонаина по необменному механизму хорошо согласуется с полученными ранее данными о поверхностной активности, а, следовательно, склонности к образованию ассоциатов молекул сапонаина на поверхности анионита. Причем, в случае более концентрированного раствора вклад необменного поглощения больше, чем при сорбции раствора с меньшей концентрацией. Повышение концентрации приводит к существенному преобладанию необменного механизма удерживания вещества сорбентом.

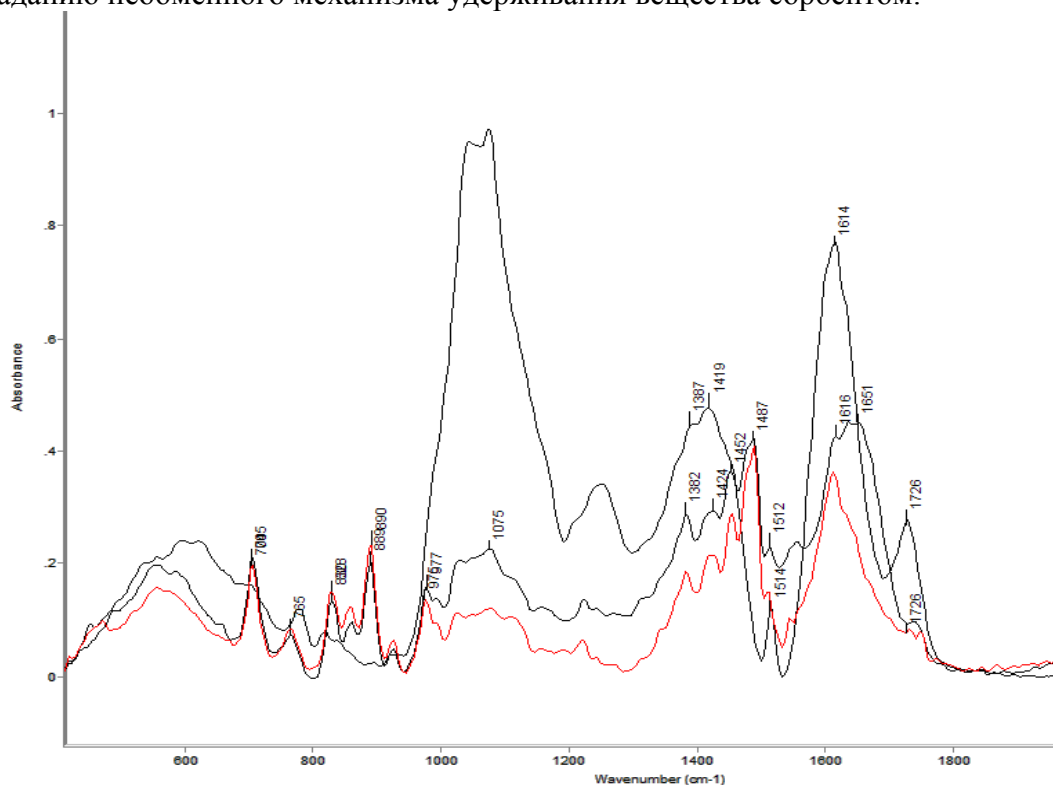


Рис.3. Спектры сапонаина и ионита, контактировавшего с раствором сапонаина в концентрациях 0,2; 3 мг/мл (время контакта – 400мин)

Возможность получения в качестве индивидуального соединения агликона сапонаина – олеаноловой кислоты открыла перспективу оценки вклада в процесс сорбции сапонаина отдельной составляющей его молекулы. Представлялось интересным сравнить кинетические кривые сорбции сапонаина и олеаноловой кислоты с целью оценки влияния на механизм сорбции стерического фактора (сахарных остатков) (рис.4).

Анализ данных, представленных на рисунке 4, показал, что сорбция олеаноловой кислоты происходит быстрее сапонаина (выход на плато уже при 90 мин). Подобное явление можно объяснить отсутствием стерических затруднений, возникающих при сорбции сапонаина, молекула которого отличается от олеаноловой кислоты наличием сахарных остатков.

Кинетическая кривая сорбции олеаноловой кислоты характеризуется только одним перегибом, возникающим, очевидно, за счет образования на поверхности ионита обменно сорбирующегося мономолекулярного слоя агликона. Поскольку молекула олеаноловой кислоты поверхностно неактивна, полимолекулярных слоев на поверхности анионита не образуется. В случае сапонаина их сорбция, как

указывалось ранее, начиная с определенного промежутка времени, приобретает полимолекулярный характер.

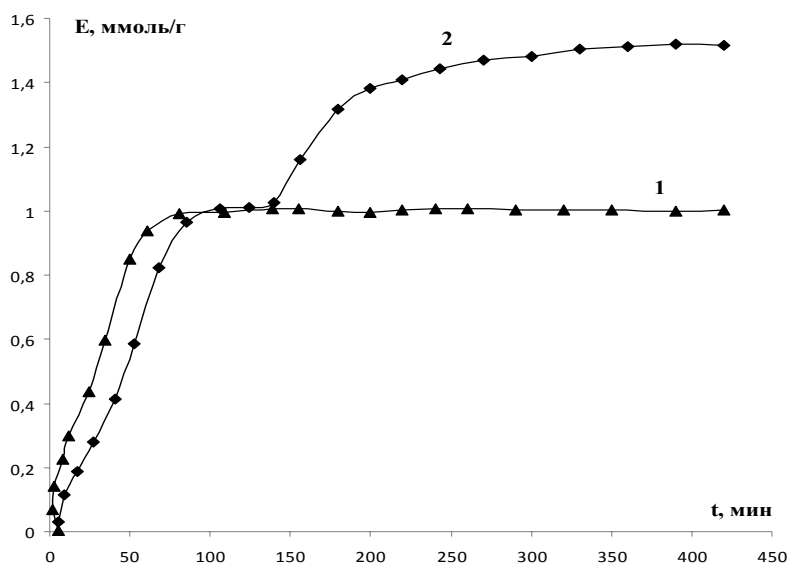


Рис.4. Кинетические кривые сорбции 1-олеаноловой кислоты, 2- сапонина анионитом АВ-17-2П в СИ-форме, $C=3$ мг/мл

Особый интерес представляет возможность теоретического предсказания характера кинетического процесса при минимальном количестве экспериментальных данных.

Данному вопросу уделяют много внимания в связи с тем, что правильное определение одного позволяет интенсифицировать ионообменный процесс исключением одной из конкурирующих диффузионных стадий. Кроме того, появляется возможность теоретически обоснованно выбрать ионообменник с требуемыми физико-химическими свойствами (обменной емкостью, пористостью, размером зерна и т.д.).

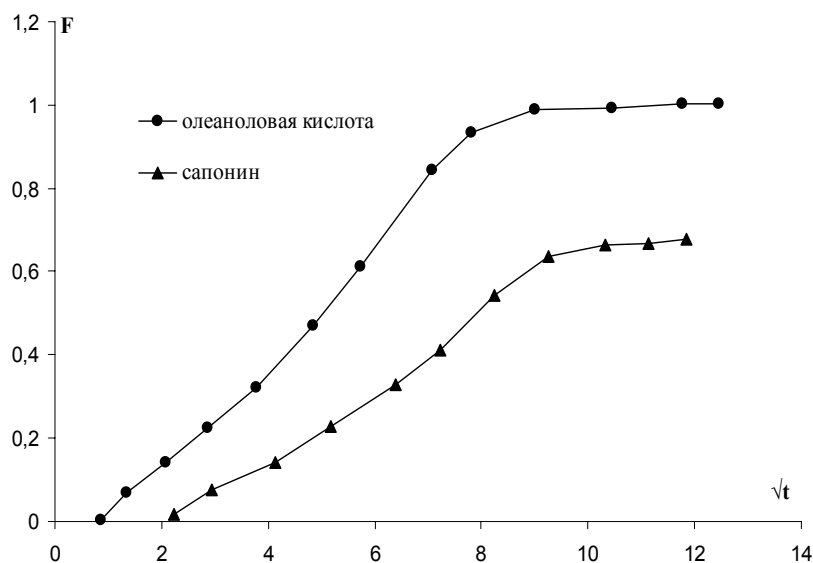


Рис.5. Зависимость степени достижения равновесия (F) от \sqrt{t} при сорбции сапонина и олеаноловой кислоты анионитом АВ-17-2П

В предварительных экспериментах было установлено, что скорость обмена сапонины и олеаноловой кислоты не зависит от концентрации внешнего раствора, и состояние равновесия, как видно из рис.2,4, достигается после 210-230 мин контакта раствора с ионитом. Данный факт косвенно подтверждает внутридиффузионный механизм кинетического процесса [1,2]. Подтвердить или опровергнуть этот вывод можно некоторыми другими способами. Приблизительную оценку преобладающего механизма кинетики определяли по форме кривых обменного поглощения анионитом, представленных в функциональных координатах: $F - \sqrt{t}$ (рис.5), $-\ln(1-F) - t$ (рис.6), и $Vt - t$ (рис.7).

При внутридиффузионном механизме кинетики зависимость $F - \sqrt{t}$ должна выражаться кривой, которая при малых значениях t имеет прямолинейный ход, а затем искривляется. Никакие другие типы процессов не дают такой начальной зависимости.

Получение прямой линии в координатах $Vt - t$ также является доказательством определяющей роли внутридиффузионной стадии.

На начальных участках имеет место линейная зависимость $Vt - t$. Конечные же стадии процесса характеризуются изменением константы скорости, на что указывает отклонение прямых $Vt-t$ от линейности.

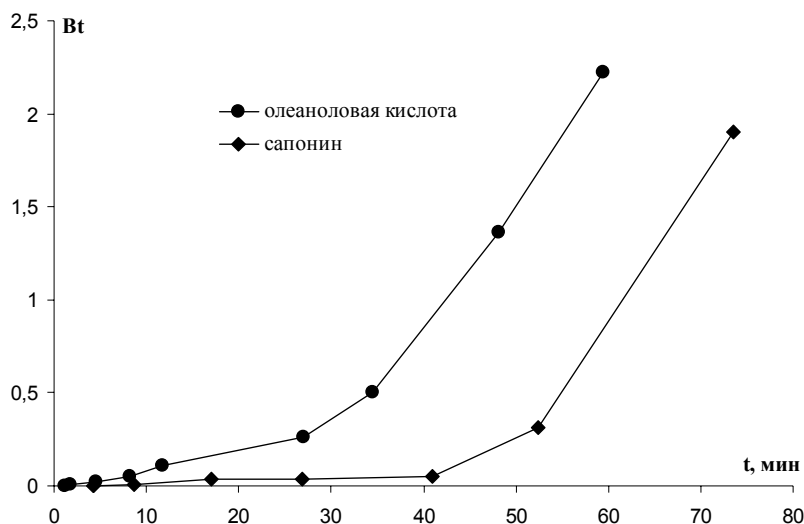


Рис.6. Зависимость $Vt - t$ при сорбции сапонины и олеаноловой кислоты анионитом АВ-17-2П

Данное отклонение может быть также обусловлено изменением проницаемости ионита, сильной локализацией сорбированных частиц на функциональных группах, образованием дополнительных связей.

Необходимым условием, подтверждающим данный механизм, является представление данных в координатах $-\ln(1-F)-t$. Данная зависимость не является линейной, следовательно, внутренняя диффузия — это скорость определяющая стадия.

Полученные результаты, представленные в координатах $-\ln(1-F) - t$, $F - \sqrt{t}$ и $Vt - t$ позволяют отметить параллельность кривых сорбции сапонины и олеаноловой кислоты, на основании которых можно говорить о внутренней диффузии как о лимитирующей стадии сорбции олеаноловой кислоты.

Таким образом, при сорбции сапонины и его агликона — олеаноловой кислоты макропористым анионитом АВ-17-2П в Cl^- форме имеет место внутридиффузионный механизм кинетического процесса — ситуация, в которой лимитирующей стадией

является перенос ионов в зерне ионита. Данный вывод соответствует литературным данным, которые свидетельствуют о том, что условия внутридиффузионной кинетики почти всегда выполняются при сорбции крупных органических молекул [1].

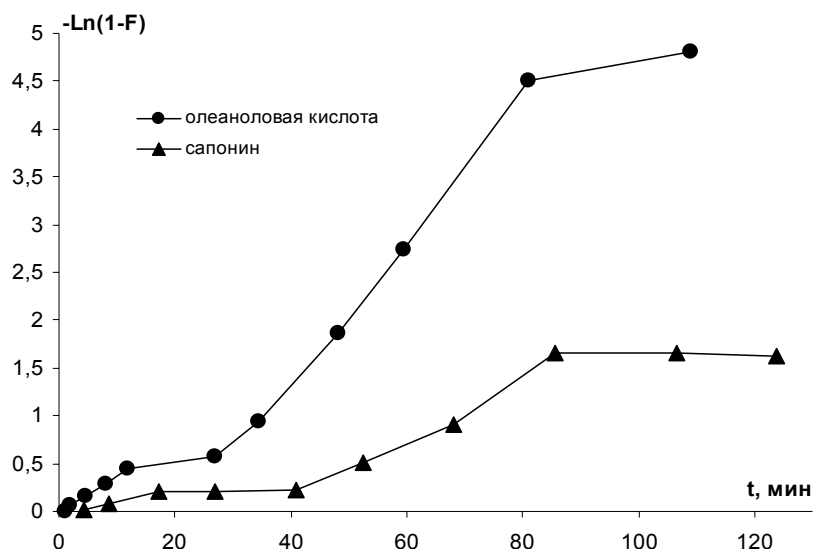


Рис.7. Зависимость $-\ln(1-F)-t$ при сорбции сапонина и олеаноловой кислоты анионитом из водных растворов

Участие в обмене больших органических ионов придает процессу сорбции некоторые специфические черты, связанные с особенностями взаимодействия таких веществ с ионитом. В частности, большие органические ионы, как правило, значительно отличаются по подвижности и коэффициентам диффузии в растворе и в ионитах от ионов минеральных солей, участвующих в обмене в качестве второго компонента. Поэтому следующим этапом наших исследований был расчет коэффициентов диффузии сапонина и олеаноловой кислоты.

На основании полученных результатов, с учетом предположения о внутридиффузионном механизме сорбции, расчет коэффициентов диффузии сапонина и олеаноловой кислоты анионитом АВ-17-2П осуществляли по полученной формуле[6,7]:

$$D = \frac{-2 \cdot R^2 \cdot F \cdot \text{Lg}(1 - F)}{\pi^2 \cdot t}$$

Рассчитанные значения коэффициентов диффузии составили $1,23 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$ для сапонина и $1,82 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$ для олеаноловой кислоты. Коэффициент диффузии сапонина несколько меньше коэффициента диффузии олеаноловой кислоты предположительно, вследствие, стерических затруднений, возникающих при сорбции сапонина.

Порядок значений рассчитанных коэффициентов диффузии составил $10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$, что соответствует величине коэффициентов диффузии крупных органических молекул, приводимых в литературе.

Список литературы

1. Ю.А. Кокотов Иониты и ионный обмен. Л.: Химия, 1980, 152с.

2.Ю.А. Кокотов, П.П.Золотарев, Г.Е.Елькин Теоретические основы ионного обмена. Л.:Химия, 1986, 280с.

3.Способ получения олеаноловой кислоты. Патент на изобретение №2258709 от 20.08.2005г. по заявке №2004119671

4.В.Ф. Селеменев, В.Ю.Хохлов, Г.А.Чикин Практикум по ионному обмену, г. Воронеж. ВорГУ,1999г., 173с.

5.С.И.Карпов, М.В.Матвеева, В.Ф.Селеменев Кинетика поглощения аминокислот гелевым катионитом КУ-2-8 //Журнал физической химии, 2001, т.75 №2, с.323-328.

6.Ю.П.Знаменский Аппроксимирующее выражение для решения уравнения диффузии в шар// Журнал физической химии, 1993, т.67 №9, с.1924-1925.

7.Ю.А. Лейкин, Т.А.Черкасова, Т.В.Максимова, Р.Г.Саруханов Сорбция гепарина на обработанном ультразвуком анионите АМп-Г// Журнал физической химии, 1995, т.69 №10, с.1824-1826.

Sorbtion kinetics of saponin and oleanolic acid on anionite AB-17-2P

Mironenko N.V., Mikhina I.A., Brezhneva T.A., Selemenev V.F.

Voronezh State University

It is studied kinetics of adsorption saponin and his aglicon – oleanolic acids on anionite AB-17-2P. Are considered the exchange and not exchange mechanism of absorption. Influence on speed adsorption steric the factor - the sugar rests in structure saponin is shown. On the basis of the received data factors of diffusion saponin and oleanolic acids are calculated.

Ключевые слова: кинетика, сорбция, сапонин, олеаноловая кислота.