

растворов. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т. 7. Вып. 5. С. 791–799.

13. Захаров Н.А., Ежова Ж.А., Коваль Е.М. Наноразмерный биокompозит гидроксиапатит кальция/карбоксиметилцеллюлоза. // Неорганические материалы. 2005. Т. 41. № 5. С. 1–8.

14. Ежова Ж.А., Коваль Е.М., Захаров Н.А. Синтез и физико-химическое исследование гидроксиапатита кальция, содержащего карбоксиметилцеллюлозу. // Журнал неорганической химии. 2006. Т. 51. № 2. С. 375–379.

15. Гальбрайт Л.С. Целлюлоза и ее производные // Соросовский образовательный журнал. 1996. № 11. С. 47–53.

16. Целлюлоза и ее производные: в 2-х т. / Под ред. Н. Байклза и Л. Сегала; перевод с англ. под ред. доктора техн. наук проф. З.А. Роговина. – М.: Мир. 1974.

17. Powder Diffraction File (inorganic phases). Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) File # 9-432.

18. Murugan R., Ramakrishna S. Bioresorbable composite bone paste using polysaccharide based nano hydroxyapatite // Biomaterials. 2004. V. 25. P. 3829–3835.

19. Stoemenos J.P., Heera V. Epitaxial aluminum carbide formation in 6H-SiC by high-dose Al implantation. // Applied Physics Letters. 1999. V. 74. No 18. P. 2602–2604.

Захаров Николай Алексеевич - зав. сектором биосовместимых материалов; д.ф.-м.н.; с.н.с.; ИОНХ РАН; Москва; тел. (495)-955-4884

Zakharov Nikolay A. - head of the biocompatible materials sector; Doctor of Physical and Mathematical Sciences; senior research scientist; IGIC RAS; Moscow; e-mail: zakharov@igic.ras.ru

Сенцов Максим Юрьевич – аспирант; ИОНХ РАН; Москва

Sentsov Maxim Ju. - PhD student; IGIC RAS; Moscow; e-mail: sentsov.maxim@gmail.com

УДК 544.42.032:544.723

Формально-кинетический подход к описанию необменной сорбции тритерпенового сапонина сорбентом MN-200

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

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Пожидаева М.В.

Военный авиационный инженерный университет, Воронеж

Поступила в редакцию 29.06.2010 г.

Аннотация

Описана кинетика сорбции тритерпенового сапонина на неионогенном сорбенте MN-200 на основе формального подхода. Показано, что механизм сорбции сапонина лимитируется стадиями диффузии, реакции на границе фаз, а также стадией зародышеобразования в фазе сорбента. На основе полученных данных установлена структура мономолекулярного слоя сапонина на границе фаз раствор-сорбент.

Ключевые слова: тритерпеновый сапонин, формально-кинетический подход, диффузия, зародышеобразование, мономолекулярный слой

Annotation: The article describes the kinetics sorption triterpene saponin on nonionic sorbent MN-200 on the basis of a formalistic approach. It is shown that the mechanism sorption saponin is limited by stages of diffusion, reaction on border of phases, and also by a stage of nucleation in a sorbent phase. On the basis of the received data the structure of a monomolecular layer saponin on border of phases a solution-sorbent is established.

Keywords: triterpene saponin, formal-kinetic approach, diffusion, nucleation, monomolecular layer

Введение

Сапонины – это сложные по структуре полициклические вещества гликозидного характера, нашедшие применение в фармацевтической, косметической и пищевой промышленности [1]. В настоящее время единственным источником их получения является извлечение из состава растительного сырья с последующей очисткой. Рядом публикаций [2,3] показана возможность сорбционной очистки сапонинов на ионогенных сорбентах. Использование для этих целей сверхсшитых неионогенных полимерных смол позволяет отказаться от применения токсичных кислот и щелочей для их регенерации и осуществить процесс очистки в более мягких условиях.

При моделировании систем сорбционного выделения и разделения сапонинов, учитывая многостадийный характер процесса сорбции необходимо знание лимитирующей стадии. Для ее определения сложный вид кривых не всегда позволяет использовать традиционные экспериментальные методы, а также построение кинетических кривых в функциональных координатах $F - \sqrt{t}$ и $-\ln(1-F) - t$ [4-6]. В настоящей работе показана возможность применения формально-кинетического подхода для описания кинетики необменной сорбции сапонина сорбентом MN-200.

Эксперимент

В работе использовали тритерпеновый сапонин производства «Вектон» (рис.1), содержащий по данным поставщика 98% основного вещества. В качестве сорбента был использован сверхсшитый полистирол MN-200, рекомендуемый для сорбции крупных органических молекул. Для подготовки сорбента к работе проводили его фракционирование (в эксперименте использовали гранулы диаметром 0,5 – 1 мм) и кондиционирование по методике [7].

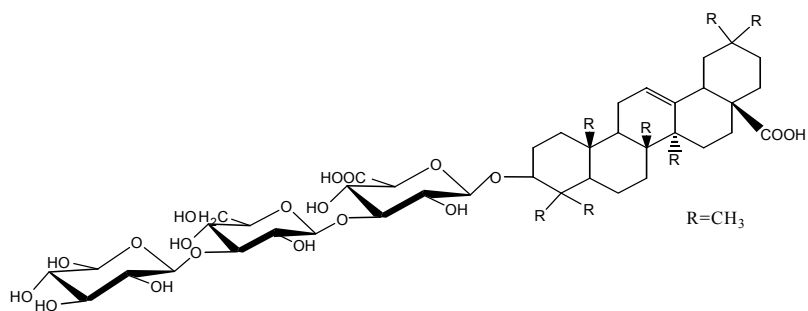


Рис. 1. Тритерпеновый сапонин свеклы

3-О-[β-D-глюкопиранозил-(1-2)-(β-D-ксилопиранозил-(1-3))-β-D-глюкуронопиранозил-3β-окси-олеан-12-ен-28-оевой] кислоты

Кинетические кривые сорбции сапонина из раствора получали, используя метод ограниченного объема. Навеску сорбента массой $1,0 \pm 0,0002$ г заливали в конической колбе с притертой крышкой 1000 мл раствора сапонина с концентрациями 0,2; 1 и 3 мг/мл. Контакт осуществляли в режиме перемешивания, на анализ отбирали по $10,00 \text{ см}^3$ раствора через определенные промежутки времени от момента начала опыта. Отобранные аликвоты анализировали на содержание сапонина спектрофотометрически (спектрофотометр СФ-2000) при длине волны $\lambda=210$ нм. Процесс считался законченным, если с течением времени содержание вещества в жидкой фазе не изменялось.

Обсуждение результатов

В работе [8] показана возможность описания кинетики сорбции аминокислот на основе формального подхода. Для определения стадий поглощения авторы представляли данные в координатах $-\lg F - t$. Вид кинетической кривой сорбции сапонина, представленной в координатах $-\lg F - t$, позволил предположить двухстадийный характер процесса для $C=0,2$ ммоль/дм³ и трехстадийный для $C=1$ и 3 ммоль/дм³ (рис.2).

Для определения лимитирующей стадии сорбции на каждом этапе процесса использовали модели, применяемые в теории формальной кинетики, принимая во внимание то, что скорость процесса может контролироваться либо транспортным процессом, либо химической реакцией [9]. Для описания процесса сорбции сапонина выбирали такую функцию $g(F)$, чтобы она соответствовала определенной кинетической модели, которая представляет идеализированное протекание процесса.

Из совокупности кинетических уравнений было выбрано такое, которое в заданной области степени завершенности процесса давало максимальное значение коэффициента корреляции, то есть описывало процесс в системе с максимальной вероятностью.

На начальном этапе сорбции сапонина из раствора с концентрацией $0,2$ ммоль/дм³ в области $F=0,1-0,7$ (F – степень достижения равновесия) сорбция сапонина описывается уравнением диффузии по Журавлеву-Темпельману $[1/(1-F)^{1/3}]^2$, согласно которому транспорт исходных компонентов осуществляется через границу раствор-сорбент [10], то есть лимитирующей стадией является диффузия на поверхности сорбента, что коррелирует с данными работ [3,8].

На втором этапе в области $F = 0,7-0,99$ процесс сорбции описывается уравнением зародышеобразования по Проруту-Томпкинсу $\lg 1/(1-F)$, происходящее по

разветвленному цепному механизму: каждый появившийся зародыш способствует быстрому возникновению множества других зародышей. Т.е. возникновение мономолекулярного слоя сопряжено с взаимодействиями типа сорбент-сорбат, а также сорбат-сорбат в фазе смолы [5]. Основу таких взаимодействий составляют дисперсионные силы, что подтверждено анализом ИК-спектров образцов сорбента, насыщенного сапонином.

В системе органический ион- сорбент Н-связи могут образовываться и между противоионами, что вызывает кооперативный эффект.

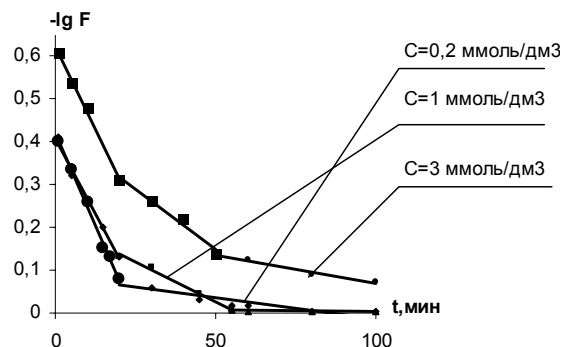


Рис. 2. Зависимость степени завершенности процесса от времени

Дифильная структура молекулы сапонины, то есть наличие гидрофобной и гидрофильной составляющих позволяет предположить пространственную структуру мономолекулярного слоя гликозида на поверхности сорбента (рис.3).

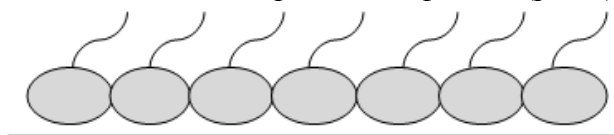


Рис. 3. Схематическое представление мономолекулярного слоя сапонины на поверхности сорбента MN-200

Как видно из рисунка поглощение сапонины осуществляется за счет дисперсионных взаимодействий между гидрофобной частью молекулы (агликона) и бензольными кольцами сорбента. Такое расположение ПАВ в фазе сорбента было предложено в работах [8-9].

При концентрациях сапонины 1-3 ммоль/дм³ можно предположить более сложный, трехстадийный характер сорбции сапонины (рис.2). На первом этапе в области $F=0,24-0,32$ процесс сорбции лимитируется внутридиффузионной стадией, описываемой уравнением трехмерной диффузии $[1-(1-F)^{1/3}]^2$. На втором этапе 0,32-0,59 процесс сорбции описывается реакцией на границе раздела фаз $1-(1-F)^{1/3}$, с образованием изолированных зерен, находящихся в местах контакта исходных фаз. Т.е. на данном этапе происходит взаимодействие единичных молекул сапонины с поверхностью сорбента.

На третьем этапе 0,59-0,98 процесс сорбции описывается уравнением зародышеобразования по Авраами-Ерофееву $-\lg(1-F)^{1/n}$. Возникновение этой стадии сопряжено с появлением зародышей на потенциальных центрах, их перекрыванием и возникновением новых активных центров на первом слое зародышей, т.е. образуется полимолекулярный слой сорбата (рис.5), что было подтверждено анализом ИК-спектров образцов сорбента, насыщенного сапонином [10,11]. В ИК-спектре сапонины в фазе сорбента (рис.4) наблюдается увеличение интенсивности полос

поглощения в области $3380\text{-}3330\text{ см}^{-1}$, отнесенных к взаимодействиям Ван-дер-Ваальса с участием $\text{CH}_3\text{-}$ и $\text{CH}_2\text{-}$ групп сорбента и сорбата, в области $1383\text{-}1414\text{ см}^{-1}$, отнесенной к взаимодействиям между плоскостями конденсированных колеи агликона сапонины с бензольным кольцом сорбента.

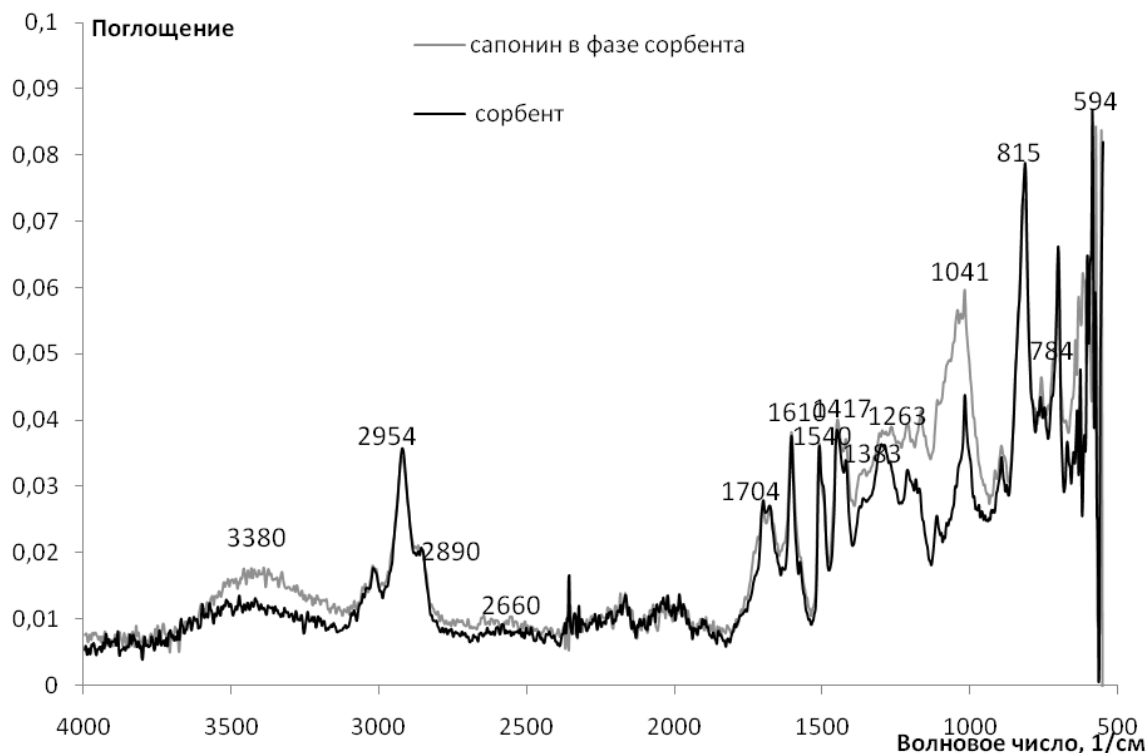


Рис. 4. ИК-спектры чистого сорбента MN-200 и сорбента, насыщенного сапонином

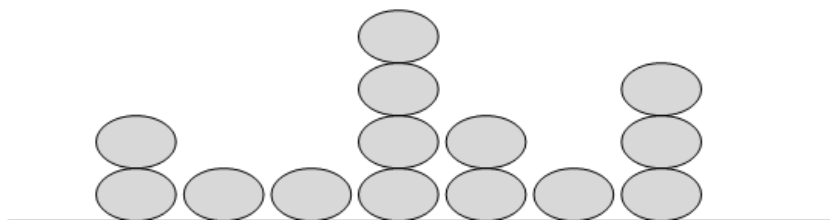


Рис. 5. Схематическое представление полимолекулярного слоя сапонины на поверхности сорбента MN-200

Таким образом, при сорбции сапонины неионогенным сорбентом MN-200 при концентрации выше ККМ имеет место внутридиффузионный механизм кинетического процесса, а при концентрации ниже ККМ – внешнедиффузионный механизм. Стадии диффузии и зародышеобразования, определенные с позиции формально-кинетического подхода, соответствуют лимитирующей стадии внешней или внутренней диффузии и образованию моно- или полимолекулярного слоя сорбированного сапонины при рассмотрении необменного поглощения с позиции подхода, описанного в работах [2-3].

Список литературы

1. Деканосидзе Г.Б. Исследование тритерпеновых гликозидов/ Деканосидзе Г.Б., Чирва В.Я., Сергиенко Т.В. и др. – Тбилиси: Мецниереба, 1982. – 152 с.
2. Брежнева Т.А., Селеменев В.Ф., Сафонова Е.Ф. Сорбционные и гидратационные взаимодействия в системе сапонин-неионогенный сорбент// ЖФХ. 2001. Т. 71. №12. С.2217-2221.
3. Мироненко Н.В., Михина И.А., Брежнева Т.А. Кинетика сорбции сапонина и олеаноловой кислоты на анионите АВ-17-2П // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. В. 3. С.513-520.
4. Иониты. Основы ионного обмена/ Гельферих Ф. – М: ИЛ, 1962. – 490 с.
5. Знаменский Ю.П. Кинетика ионообменных процессов/ Ю.П. Знаменский, Н.В. Бычков - Обнинск: Принтер, 2000.-204с.
6. Чиканов В.Н., Хохлов В.Ю., Чикин Г.А. Взаимодействия триптофана с анионитами макропористой структуры // Теория и практика сорбционных процессов. 1999, вып 24. С. 71-72.
7. Шкутина И.В., Стоянова О.Ф., Селеменев В.Ф. Сорбционное концентрирование фенобарбитала на анионообменнике MN-200 // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. В. 2. С.272-276.
8. Черенкова Ю.А., Котова Д.Л., Селеменев В.Ф. Кинетика гидратации сульфокатионита КУ-2×8 в форме аминокислоты // ЖФХ. 2005. Т.79. №4. С.716-720.
9. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. 360 с.
10. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. М.: Мир, 1972. 554 с.
11. Когановский А.М., Клименко Н.А. Физико-химические основы извлечения поверхностно-активных веществ из водных растворов и сточных вод / А.М. Когановский, Н.А. Клименко. Киев: Наукова думка, 1978. 174 с.
12. Когановский А.М. Адсорбция растворенных веществ / А.М. Когановский, Т.М. Левченко, В.А. Кириченко. Киев: Наукова думка, 1977. 224 с.

Ворфоломеева Елена Викторовна - студентка 6 курса химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (4732) 20-89-32

Мироненко Наталья Владимировна – ассистент кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж

Брежнева Татьяна Александровна - к.фарм.н., доцент кафедры фармацевтической химии и фармацевтической технологии фармацевтического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж

Селеменев Владимир Федорович - проф., д.х.н., зав. кафедрой аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж

Михина Ирина Александровна – инженер, Воронежский государственный университет, Воронеж

Пожидаева Марианна Викторовна - аспирант кафедры экологии и безопасности жизнедеятельности, Военный авиационный инженерный университет, Воронеж

Vorfolomeeva Elena V. - the student 6 courses of chemical faculty of the Voronezh state university, Voronezh, e-mail e.vorfolomeeva@yandex.ru.

Mironenko Natalia V. - the assistant to chair of analytical chemistry of chemical faculty of the Voronezh state university, Voronezh., e-mail natashamir@yandex.ru

Brezhneva Tatyana A. - candidate of pharmacy science, the senior lecturer of chair of pharmaceutical chemistry and pharmaceutical technology of pharmaceutical faculty of the state university, Voronezh

Selemenev Vladimir F. – professor, doctor of chemical science, head of chair analytical chemistry of chemical faculty of the Voronezh state university, Voronezh

Michina Irina A. - The engineer, Voronezh state university, Voronezh.

Pozhidaeva Marianna V. - post-graduate student of the department of ecology and health safety, Military Aviation Engineering university, Voronezh