

На правах рукописи



Коробельникова Екатерина Олеговна

**РАВНОВЕСИЕ, КИНЕТИКА И ДИНАМИКА СОРБЦИИ ФЛАВОНОИДОВ
УПОРЯДОЧЕННЫМИ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИМИ И ПОЛИМЕРНЫМИ
МАТЕРИАЛАМИ**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Воронеж – 2015

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет»

Научный руководитель

кандидат химических наук, доцент

Карпов Сергей Иванович

Официальные оппоненты:

Яшкин Сергей Николаевич, доктор химических наук, ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет», кафедра «Аналитическая и физическая химия», доцент;

Дейнека Виктор Иванович, доктор химических наук, профессор, ФГАОУ ВПО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет» (НИУ «БелГУ»), кафедра общей химии, профессор

Ведущая организация:

ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН)»

Защита состоится 15 октября 2015 г. в 14⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 212.038.08 по химическим наукам на базе Воронежского государственного университета по адресу: 394006, г. Воронеж, Университетская пл., 1, ауд.439.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Воронежского государственного университета и на сайте <http://www.science.vsu.ru>

Автореферат разослан 10 сентября 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Семенова Галина Владимировна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Физико-химический процесс сорбции, осуществляемый в динамических условиях на материалах различных типов, служит основой технологий извлечения компонентов из жидких сред, а также их разделения. Наиболее сложным является описание и моделирование процессов сорбции биологически активных веществ, характеризующихся сочетанием нескольких типов межчастичных взаимодействий: диполь-дипольных, ион-дипольных, гидрофобных и др.

Для сорбции флавоноидов, относящихся к различным классам данных соединений (в том числе кверцетина, (+)-катехина и нарингина), традиционно используют полимерные смолы и кремнеземы. Однако низкая эффективность применения указанных материалов связана с ограниченной доступностью сорбционных центров, конкурентной адсорбцией растворителя. На неупорядоченных материалах с широкой функцией распределения пор по размерам возможны диффузионные затруднения переноса объемных органических молекул. В последние годы развивается направление использования для сорбции биологически активных веществ высокоупорядоченных мезопористых кремнезёмов типа MCM-41, а также сверхсшитых полистиролов серии MN. Сверхсшитые полистиролы обладают большей структурированностью в сравнении с традиционными полимерными материалами ввиду большей степени сшивки, что обеспечивает увеличение площади удельной поверхности и пропорционально может возрастать количество доступных сорбционных центров. Наряду с сопоставимой величиной площади удельной поверхности, наноструктурированные кремнийсодержащие материалы обладают узким распределением пор по размерам. Наличие упорядоченной гексагональной структуры может приводить к быстрому массопереносу сорбата, доступности сорбционных центров. Варьирование гидрофобно-гидрофильного баланса материала путем прививки органических групп предполагает возможность регулирования селективности сорбента к полифенолам и сорбционной емкости мезопористых кремнезёмов. Учет равновесных и кинетических параметров сорбции будет определять развитие процесса в динамическом режиме. Актуальным является изучение равновесия и кинетики поглощения сорбции флавоноидов наноструктурированными материалами различной природы.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 - 2013 годы, соглашение № 14.В37.21.0804; Прикладные научные исследования проводятся при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России по Соглашению № 14.577.21.0111 от 22 сентября 2014 г. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI57714X0111.

Целью данной диссертационной работы является установление физико-химических закономерностей многостадийного процесса сорбции флавоноидов кремнийсодержащими и полимерными материалами.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Определение равновесных параметров сорбции кверцетина кремнийсодержащими и полимерными материалами с учетом селективности сорбента к полифенолам и механизма их удерживания.

2. Изучение вклада диффузии и стадии адсорбции кверцетина в кинетику поглощения флавоноида полимерными материалами, силикагелем и упорядоченными кремнийсодержащими сорбентами.

3. Выбор рациональных условий сорбции флавоноидов в динамическом режиме с учетом влияния природы растворителя, степени структурированности сорбента.

Научная новизна.

Выявлено, что структурированность матрицы материала и наличие функциональных групп приводит к увеличению коэффициентов распределения кверцетина и увеличению сродства материала по отношению к флавоноиду. Показана адекватность описания равновесия сорбции кверцетина упорядоченными кремнийсодержащими материалами с использованием уравнения Ленгмюра, что свидетельствует об энергетической однородности сорбционных центров материалов типа МСМ-41. Для описания изотерм сорбции флавоноида сверхшшитыми полистиролами применимо уравнение Фрейндлиха, что демонстрирует неидеальную сорбцию на поверхности с неравноценными по энергии сорбционными центрами. Во всем концентрационном диапазоне равновесие сорбции флавоноида упорядоченными кремнеземами и неионным сверхшшитым полистиролом MN-202 описывается уравнением полимолекулярной сорбции Брунауэра-Эммета-Теллера.

На основании кинетических данных установлено сопоставимое влияние вклада диффузии и адсорбции в скорость массопереноса кверцетина структурированными материалами различной природы. Впервые показана применимость модели кинетики адсорбции псевдвторого порядка (Хо и Маккей, 1998) при описании кинетики сорбции флавоноида структурированными кремнеземами и сверхшшитыми полистиролами.

Показана возможность прогнозирования вида выходных динамических кривых флавоноидов при их сорбции различными по природе материалами с использованием асимптотической модели динамики сорбции при учете смешаннодиффузионного лимитирования со значительным вкладом адсорбционной кинетики. С использованием обобщенного параметра регулярности процесса (Λ) определены рациональные условия сорбции флавоноидов в динамическом режиме. Структурированность сорбентов, обуславливающая высокую скорость массопереноса вещества, и наличие функциональных групп, способствующих снижению конкурентной адсорбции растворителя, обеспечивают осуществление процесса сорбции флавоноидов в наиболее выгодных (квазиравновесном и регулярном) технологических режимах.

Показана высокая эффективность хроматографических колонок при использовании наноструктурированных кремнийсодержащих материалов (в том числе с привитыми группами органосилана) в качестве сорбентов для извлечения и разделения агликонов и гликозидов флавоноидов.

Практическая значимость. Представленные в данной работе экспериментальные и теоретические результаты могут быть применены при сорбционно-хроматографическом выделении и разделении флавоноидов, а также на стадиях пробоподготовки с последующим определением полифенолов различными методами. Возможность разделения флавоноидов демонстрирует перспективность использования структурированных сорбентов в анализе

многокомпонентных смесей при сокращении расхода реагентов и токсичных растворителей. Высокая эффективность колонок с применением МСМ-41 и силилированного кремнийсодержащего сорбента на его основе позволяет использовать данные материалы при выделении и разделении флавоноидов хроматографическими методами.

Положения, выносимые на защиту:

1. Изотермы сорбции кверцетина структурированными кремнийсодержащими и полимерными материалами имеют вид S-образной кривой; при малых концентрациях описываются уравнениями Ленгмюра и Фрейндлиха, соответственно. Равновесные характеристики сорбции флавоноидов зависят от структурированности сорбента, его удельной площади поверхности, наличия ионогенных и неионогенных групп.

2. Кинетика сорбции кверцетина сверхсшитыми полимерными материалами и упорядоченными кремнийсодержащими сорбентами является смешанной, лимитируется стадиями диффузии со значительным вкладом скорости адсорбции.

3. Квазиравновесный режим сорбции флавоноидов в динамических условиях реализуется на упорядоченных кремнийсодержащих материалах (МСМ-41, ММет) и структурированном сверхсшитом полистироле (MN-102).

Апробация работы и публикации. По материалам диссертации опубликовано 14 работ, из них 7 статей в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК. Основные результаты работы представлены и доложены на VI Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах – ФАГРАН» (г. Воронеж, 2012), 17th International Zeolite Conference «Zeolites and Ordered Porous Materials : Bridging the Gap Between Nanoscience and Technology» (Moscow, 2013), 2-м и 3-м Всероссийских симпозиумах с участием иностранных ученых «Кинетика и динамика обменных процессов» (Краснодарский край, с. Дивноморское, 2013 и г. Воронеж, 2014), IV Всероссийских симпозиумах «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (г. Краснодар, 2014), XIV Международной конференции «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов – ИОНИТЫ» (г. Воронеж, 2014), Всероссийской научной конференции с международным участием «Сорбционные и ионообменные процессы в нано- и супрамолекулярной химии» (г. Белгород, 2014).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы, включающего 202 наименования. Работа изложена на 150 страницах, содержит 45 рисунков и 26 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснованы актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследования, изложена новизна, практическая значимость результатов и основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** представлена классификация и физико-химические свойства полифенолов. Обобщены и систематизированы литературные данные по основным методам их выделения и сорбентам, применяемым при из-

влечении флавоноидов. Рассмотрены закономерности сорбции полифенолов, основанные на варьировании природы подвижной фазы и сорбента. Особое внимание уделено высокоупорядоченным мезопористым материалам. Представлены современные подходы к описанию кинетических и равновесных параметров сорбции из жидких сред, к исследованию динамики сорбционно-хроматографического процесса.

Во **второй главе** описаны объекты исследования, методики проведения экспериментов. В качестве объектов исследования выбраны кверцетин (флавонол), (+)-катехин (флаван-3-ол) и нарингин (флаванон) (рис. 1).

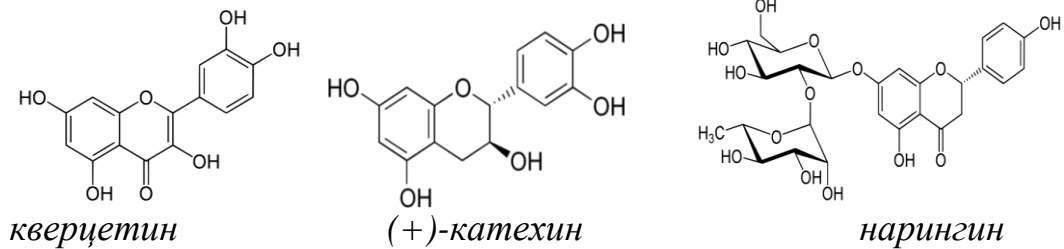


Рис. 1. Структурные формулы исследуемых флавоноидов

Количественное содержание полифенолов в растворах определяли методом молекулярной абсорбционной спектроскопии в УФ- и видимой областях. Спектры регистрировались на спектрофотометре «Shimadzu» (UV-1800, Япония), $l=1$ см. В качестве растворителей применяли ацетонитрил (HPLC grade, Aldrich) и этанол (96%, ч.д.а.). Количественный анализ бинарных растворов при двух длинах волн, соответствующих максимумам поглощения электромагнитной энергии определяемых компонентов, осуществляли методом Фирордта.

В качестве сорбентов были выбраны полимерные материалы: гелевый АВ-17-8 (СІ), сверхсшитые бипористые неионогенный MN-202, ионогенный MN-102 (СІ); а также кремнийсодержащие: силикагель, высокоупорядоченный мезопористый МСМ-41. Для изменения селективности при варьировании гидрофобно-гидрофильного баланса сорбента МСМ-41 осуществлялась модификация триметилхлорсиланом. Данный материал обозначен ММет.

Для характеристики изменений поверхности модифицированного ММет применяли метод ИК-спектроскопии и низкотемпературной (77 К) адсорбции/десорбции азота. Приведены текстурные характеристики кремнезёмов (табл. 1), демонстрирующие преимущества упорядоченных материалов (МСМ-41, ММет) – значение площади поверхности и объема пор в сравнении с классическим силикагелем.

Равновесие сорбции кверцетина исследовали методом переменных концентраций в диапазоне от $2.0 \cdot 10^{-5}$ до $2.0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ ($T=295 \pm 2$ К) при постоянном перемешивании (200 об/мин). Кинетику сорбции флавоноида изучали по методике ограниченного объема. Приведены условия изучения

Таблица 1. Поверхностные и объемные свойства кремнийсодержащих материалов

Образец	$S_{уд},$ м ² /г	$V_p,$ см ³ /г	$d_p, \text{Å}$
Силикагель	244	0.62	102
МСМ-41	1290	0.95	39
ММет	1140	0.87	28

сорбции и десорбции в динамическом режиме. Диаметр колонки составлял 1.3 см, масса сорбента 0.35 г, исследуемые растворы пропускали через колонку с сорбентом при постоянной скорости ($0.2 \text{ см}^3/\text{мин}$).

В **третьей главе** представлены результаты по изучению равновесия и кинетики сорбции кверцетина полимерными материалами (гелевым ионогенным АВ-17-8, сверхсшитыми бипористыми ионогенным MN-102 и неионогенным MN-202) и кремнийсодержащими сорбентами (силикагелем, высокоупорядоченным мезопористым MCM-41 и его силилированным аналогом MMet) из ацетонитрильных растворов.

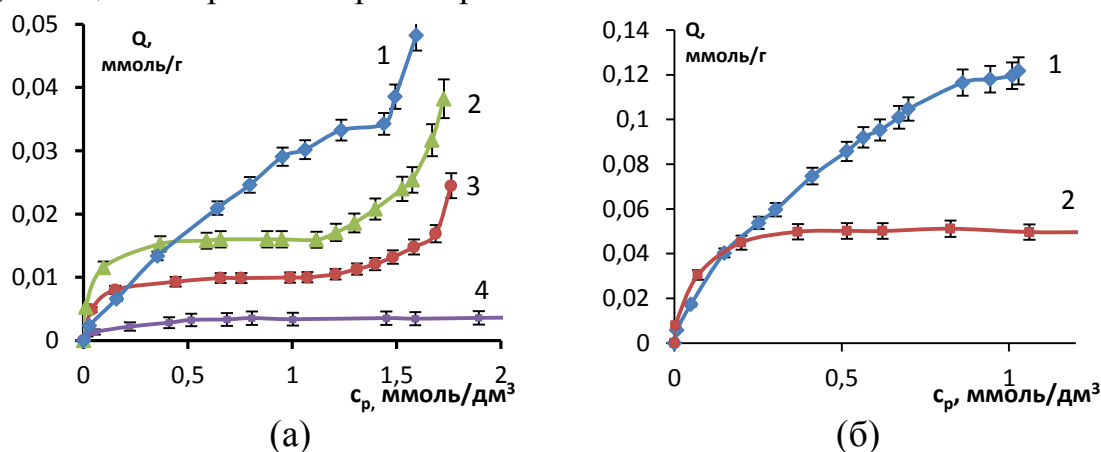


Рис. 2. Изотермы сорбции кверцетина на: (а) 1 – MN-202, 2 – MMet, 3 – MCM-41, 4 – силикагель; (б) 1 – MN-102 (СГ), 2 – АВ-17-8 (СГ)

По классификации IUPAC кривые сорбции кверцетина на силикагеле, гелевом АВ-17-8, бипористом MN-102 (рис. 2) соответствуют I типу, что говорит о монослойном закреплении сорбата; на упорядоченных мезопорис-

Таблица 2. Степени извлечения (R , %) и коэффициенты распределения (K_d , см³/г) кверцетина на различных сорбентах (область Генри)

Матрица сорбента	Сорбент	R , %	K_d , см ³ /г
Кремнезем	Силикагель	65	45
	MCM-41	70	240
	MMet	85	510
Полимер	АВ-17-8	80	580
	MN-102	90	840
	MN-202	45	85

тых кремнеземах (MCM-41, MMet) и MN-202 – II типу, что свидетельствует о возможности полимолекулярного закрепления флавоноида в фазе сорбента. Наибольшие степень извлечения и коэффициент распределения кверцетина кремнийсодержащими материалами характерны при поглощении модифицированным кремнеземом MMet (табл. 2). Коэффициенты распределения на силикагеле и MCM-41, имеющих аналогичную силикатную матрицу, отличаются более, чем в 5 раз, ввиду большей гидрофобности MCM-41 ($2.5-3.0 \text{ ОН-групп}/\text{нм}^2$), в сравнении с силикагелем ($5.0-8.0 \text{ ОН-групп}/\text{нм}^2$), а также упорядоченной структуры в сравнении с хаотичным распределением пор и каналов последнего. Полимерные АВ-17-8 и MN-102 имеют аналогичный химический состав матрицы, однако уникальная структура жесткой ажурной сетки сверхсшитых полистиролов позволяет увели-

чить

чить степень извлечения и коэффициент распределения кверцетина на MN-102. Полимерные MN-202 и MN-102 отличаются наличием третичных аминогрупп в структуре последнего. Доминирующее влияние на удерживание кверцетина полимерными материалами имеет наличие функциональных групп, их взаимодействие с сорбатом – коэффициент распределения, степень извлечения кверцетина значительно возрастают при переходе от MN-202 к MN-102.

Для описания сорбционных равновесий в интервале концентраций, соответствующих монослойной сорбции, применяли уравнения Ленгмюра и Фрейндлиха (табл. 3).

Таблица 3. *Равновесные параметры сорбции кверцетина различными материалами, рассчитанные по уравнениям Ленгмюра и Фрейндлиха*

Сорбент	Расчет по уравнению Ленгмюра			Расчет по уравнению Фрейндлиха	
	Q_0 , ммоль/г	K_s , г/ммоль	R^2	K_F	R^2
силикагель	0.006	7900	0.998	0.02	0.941
MCM-41	0.011	19800	0.998	0.03	0.930
MMet	0.017	25000	0.998	0.08	0.937
AB-17-8	0.053	9000	0.989	0.35	0.884
MN-102	0.170	1800	0.937	8.20	0.997
MN-202	0.063	640	0.790	3.30	0.987

Значения R^2 при линеаризации изотерм сорбции кверцетина в координатах указанных уравнений, а также результаты сопоставления экспериментальных и теоретических кривых показали, что сорбция кверцетина на кремнеземах (силикагель, MCM-41, MMet) и полимерном AB-17-8 описывается уравнением Ленгмюра (модель ограниченной адсорбции в монослое). Закрепление кверцетина на MMet характеризуется максимальной константой равновесия образования монослоя ($K_s = 25000$ г/ммоль) (табл. 3). На сверсшитых полистиролах экспериментальные изотермы описываются уравнением Фрейндлиха, что свидетельствует о большей энергетической неоднородности сорбционных центров. Константа Фрейндлиха (K_F) при сорбции кверцетина на MN-102 в 2.5 раза больше, чем при закреплении сорбата на неионогенном MN-202 (табл. 3), что свидетельствует о большем средстве кверцетина к ионогенному сорбенту.

На изотермах сорбции кверцетина упорядоченными кремнеземами (MCM-41, MMet) и сверсшитым полистиролом MN-202 из ацетонитрильных растворов (рис. 2а) наблюдается перегиб, обусловленный полимолекулярным удерживанием флавоноида. Указанное выше может быть интерпретировано с привлечением теории полимолекулярной сорбции БЭТ, адаптированной для жидких сред (табл. 4). Константа сорбционного равновесия при полимолекулярной сорбции (K_L) значительно ниже, чем константа равновесия образования монослоя (K_s), что говорит о преобладающем влиянии взаимодействий сорбат-сорбент по сравнению с взаимодействиями сорбат-сорбат. Константы равновесия полимолекулярной сорбции практически не меняются в случае закрепления кверцетина на всех представленных сорбентах, что свидетельствует о независимости формирования полислоев от типа структурированно-

го сорбционного материала. Изотерма сорбции кверцетина на MN-202 удовлетворительно описывается уравнениями полимолекулярной сорбции в рамках модели БЭТ во всем диапазоне концентраций. Согласно положениям теории БЭТ, возможно построение последующих слоев при неполном запол-

Таблица 4. Равновесные параметры сорбции кверцетина на МСМ-41, ММет, MN-202, рассчитанные по модели БЭТ

Сорбент	Q_0 , ммоль/г	K_s , г/ммоль	K_L , г/ммоль	R^2
МСМ-41	0.005	10500	300	0.990
ММет	0.008	8600	335	0.982
MN-202	0.017	3300	315	0.950

нении монослоя, что не соблюдается при сорбции флавоноида на упорядоченных кремнеземах. Значения сорбционных емкостей монослоя (Q_0) МСМ-41 и ММет, рассчитанных по модели БЭТ (табл. 4), занижены относительно расчетов с при-

менением уравнения Ленгмюра. Поэтому для описания изотерм сорбции кверцетина на высокоупорядоченных кремнийсодержащих материалах (МСМ-41, ММет) значения максимальной емкости монослоя (Q_0) и константы сорбционного равновесия образования монослоя (K_s) адекватны в расчетах с использованием уравнения Ленгмюра.

Кинетические кривые (рис. 3) сорбции кверцетина на материалах различного типа показывают, что в ряду кремнезёмов время достижения равновесия значительно снижается при переходе от силикагеля (72 ч) к упорядоченным материалам (15 мин), а в ряду полимерных сорбентов – от АВ-17-8 (24 ч) к сверхсшитым полистиролам (30 мин) (табл. 5).

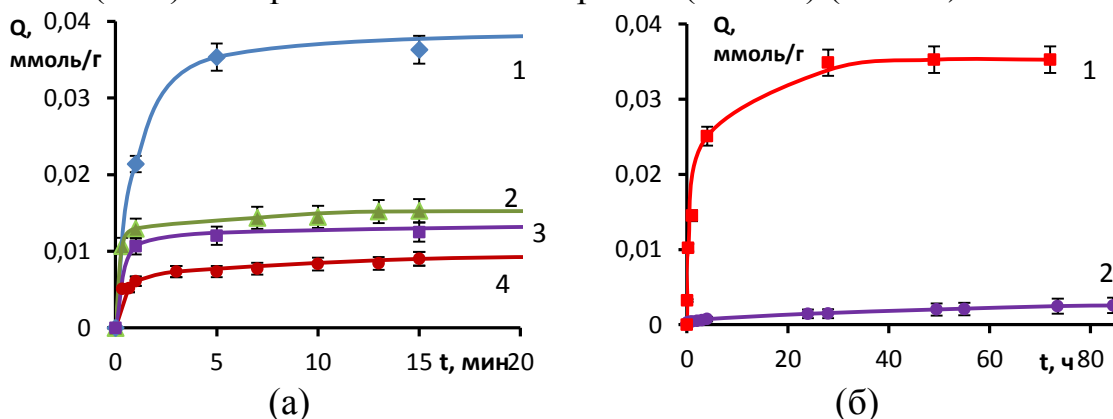


Рис. 3. Интегральные кинетические кривые сорбции кверцетина ($c=5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³) на: (а) 1 – MN-102, 2 – ММет, 3 – MN-202, 4 – МСМ-41; (б) 1 – АВ-17-8, 2 – силикагеле

Показано, что скорость сорбционного процесса с использованием структурированных материалов может лимитироваться как диффузией молекул в сорбционной системе, так и стадией кинетики адсорбции. Для определения вклада внешней и внутренней диффузии в лимитирование скорости сорбции кверцетина исследуемыми материалами кинетические кривые были обработаны с использованием диффузионной модели Бойда. Анализ полученных данных показал, что сорбция кверцетина на сверхсшитых полистиролах и кремнеземах осуществляется в смешаннодиффузионном режиме лимити-

тирования процесса закрепления флавоноида. Кинетика сорбции кверцетина на АВ-17-8 лимитируется преимущественно внутренней диффузией. С применением структурированных материалов снижается роль диффузии и возрастает вклад кинетики адсорбции в скорость сорбционного процесса. Вклад стадии адсорбции в кинетику закрепления вещества возможно оценить с использованием адсорбционных моделей, позволяющих учитывать влияние стадии адсорбции на скорость сорбционного процесса. Линейность зависимостей в координатах t/q_t-t (табл. 6) указывает на применимость к описанию кинетических кривых сорбции кверцетина сверхсшитыми полистиролами и упорядоченными кремнеземами модели адсорбции псевдвторого порядка (Хо и Маккей) [Но, 2000]. В рамках указанной модели предполагается, что химическая стадия лимитирует сорбционный процесс в целом. Реакция между функциональной группой сорбента и сорбатом является реакцией второго порядка и они взаимодействуют между собой в соотношении 1:1. Значения констант скорости адсорбции модели псевдвторого порядка демонстрируют высокую скорость процесса адсорбции кверцетина структурированными материалами (табл. 6).

Таблица 5. Количество сорбированного вещества (Q) и время достижения равновесия ($t_{равн.}$) при сорбции кверцетина различными материалами

Матрица сорбента	Сорбент	$t_{равн.}$	Q , ммоль/г
кремнезем	силикагель	72 ч	0.0025
	МСМ-41	15 мин	0.009
	ММет	15 мин	0.015
полимер	АВ-17-8	24 ч	0.035
	MN-102	30 мин	0.039
	MN-202	30 мин	0.013

использованием адсорбционных моделей, позволяющих учитывать влияние стадии адсорбции на скорость сорбционного процесса. Линейность зависимостей в координатах t/q_t-t (табл. 6) указывает на применимость к описанию кинетических кривых сорбции кверцетина сверхсшитыми полистиролами и упорядоченными кремнеземами модели адсорбции псевдвторого порядка (Хо и Маккей) [Но, 2000]. В рамках указанной модели предполагается, что химическая стадия лимитирует сорбционный процесс в целом. Реакция между функциональной группой сорбента и сорбатом является реакцией второго порядка и они взаимодействуют между собой в соотношении 1:1. Значения констант скорости адсорбции модели псевдвторого порядка демонстрируют высокую скорость процесса адсорбции кверцетина структурированными материалами (табл. 6).

Таблица 6. Результаты обработки кинетических кривых сорбции кверцетина различными материалами в рамках модели псевдвторого порядка

Матрица сорбента	Сорбент	k_{p2} , г·мин ⁻¹ ·ммоль ⁻¹	R^2
кремнезем	силикагель	0.80	0.953
	МСМ-41	150	0.995
	ММет	280	0.999
полимер	АВ-17-8	0.40	0.978
	MN-102	40	1.000
	MN-202	190	1.000

В **четвертой главе** рассмотрена динамика сорбции флавоноидов кремнийсодержащими материалами и сверхсшитыми полистиролами. Количественный подход при описании динамики сорбции позволяет оптимизировать условия проведения сорбционно-хроматографического процесса. Изучена возможность как выделения флавоноидов, так и их разделения материалами различной природы на примере кверцетина, (+)-катехина (агликоны, принадлежащие к разным подгруппам) и нарингина (гликозид) в наиболее выгодных технологических режимах.

Для описания динамики сорбции флавоноидов применена асимптотическая модель неравновесной динамики сорбции с учетом смешаннодиффузионного лимитирования при значительном вкладе стадии адсорбции в кинетику процесса. Смешаннодиффузионная кинетика сорбции с преобладанием внутридиффузионного лимитирования полифенолов из этанольных и ацетонитрильных растворов характеризуется величинами Био (Bi'), принимающими значения 4-20. Адекватность применения модели динамики сорбции флавоноидов сорбентами различной природы подтверждается соответствием экспериментальных и расчетных выходных кривых. Применение модели динамики сорбции позволяет прогнозировать вид выходных кривых при варьировании параметров, влияющих на ход сорбционно-хроматографического процесса, а также решить обратную задачу динамики сорбции для определения коэффициентов диффузии флавоноидов при их сорбции полимерными материалами и кремнеземами различной степени упорядоченности.

Выбор рациональных условий сорбции флавоноидов в динамическом режиме

Соотношение вкладов кинетического и равновесного фактора определяет возможность выбора рациональных условий проведения динамического процесса сорбции. Режим осуществления сорбции простирается от нерегулярного, в котором доминирующую роль играют кинетические факторы (выходные кривые ассиметричны, резко поднимаются и очень медленно приближаются к состоянию равновесия), к регулярному, где влияние данных факторов минимально. Предельным случаем является квазиравновесный режим (параллельный перенос сорбционного фронта), при котором положение сорбционных границ полностью определяется равновесными факторами. Условием регулярности динамического режима сорбции при смешаннодиффузионной кинетике является (1) [Шатаева, 1979]:

$$\Lambda = \frac{Bi \cdot \lambda}{5 + Bi} \geq 0.35, \quad (1)$$

где $\lambda = 3(1 - \alpha)DK_d h / (vR^2)$ – обобщенная длина колонки, D – эффективный коэффициент диффузии ($\text{см}^2/\text{с}$); v – линейная скорость потока раствора ($\text{см}/\text{с}$), $v = \frac{U \cdot h}{V}$ (U – объемная скорость потока раствора $\text{см}^3/\text{с}$, K_d – коэффициент объемного распределения вещества; V – объем, соответствующий высоте сорбента h , см^3); α – часть свободного объема в колонке; R – радиус зерна сорбента (см).

Условие перехода к квазиравновесному режиму $\Lambda \geq 1$. Факторами, влияющими на реализацию указанного режима, являются природа растворителя и сорбента. Адсорбция растворителя приводит к конкуренции с молекулами аналита за сорбционные центры, что может способствовать нерегулярному режиму. Модификация поверхности сорбента снижает удерживание растворителя, способствует увеличению роли равновесного фактора. Упорядоченная структура материала благоприятствует осуществлению сорбции в регулярном и квазиравновесных режимах при снижении кинетических ограничений массопереноса вещества.

Неупорядоченное строение силикагеля, высокая гидрофильность материала не позволяют добиться удовлетворительной сорбции флавоноидов из растворов различной природы (этанола и ацетонитрила), а также их разделения. Большая гидрофобность МСМ-41 позволяет использовать материал в полярных средах, в отличие от силикагелей. Квазиравновесный режим достигается при сорбции кверцетина из полярных этанольных растворов структурированными кремнеземами при значительно меньшей конкурентной адсорбции растворителя. Обладая упорядоченным строением, а, следовательно, быстрым массопереносом вещества в сорбционной системе, способствует обострению фронта сорбции по сравнению силикагелем, обладает дифференцирующим свойством по отношению к исследуемым полифенолам. С использованием функционализированного материала ММет в качестве сорбента возможно разделение кверцетина и (+)-катехина, кверцетина и нарингина при наиболее высоких значениях величин сорбционной емкости материала по отношению к указанным полифенолам (рис. 4а).

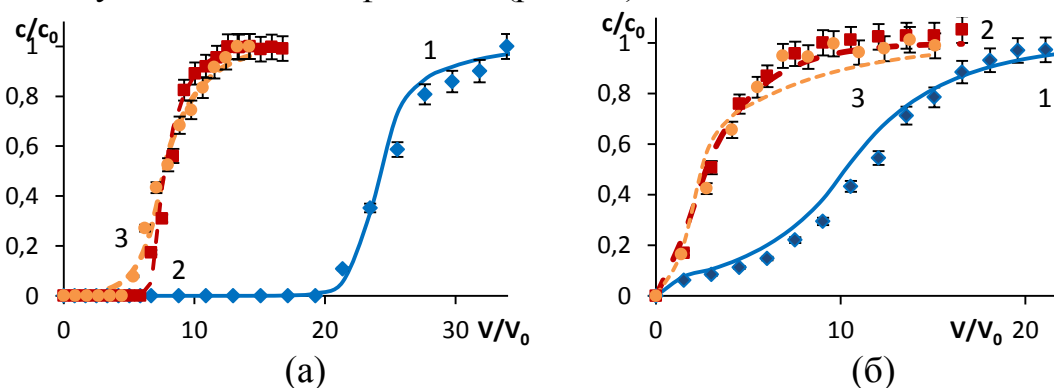


Рис. 4. Выходные кривые сорбции кверцетина (1), (+)-катехина (2), нарингина (3) на ММет (а) и MN-202 (б) из ацетонитрильных растворов ($c=1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³)

Структура сверхсшитых полимеров (жесткая ажурная сетка) обеспечивает снижение кинетических затруднений массопереноса флавоноидов по сравнению с традиционными полимерными сорбентами (АВ-17-8). Несмотря на быстрый массоперенос флавоноида при его сорбции на MN-202, сродство материала к аналиту имеет определяющее значение. Кверцетин, (+)-катехин, нарингин практически не удерживаются в фазе сорбента, что не позволяет разделить полифенолы с близкими физико-химическими свойствами (рис. 4б). Наличие функциональных групп сорбента MN-102 приводит к значительному увеличению удерживания полифенолов за счет дополнительных взаимодействий между молекулами флавоноидов и аминогруппами материала. Высокая скорость массопереноса полифенолов, различная селективность материала по отношению к флавоноидам позволяет добиться разделения кверцетина и (+)-катехина, а также кверцетина и нарингина. Задача оптимизации состоит в том, чтобы при сохранении больших сорбционных емкостей сорбентов снизить вклад диффузионных затруднений. При использовании ацетонитрила в качестве растворителя при прочих равных условиях, это возможно с применением функционализированных упорядоченных материалов (ММет) ($\Lambda \gg 1$) (табл. 7). С использованием МСМ-41 квазиравновесный режим осуществляется при сорбции кверцетина. Сорбция нарингина и

Таблица 7. Критерий регулярности процесса сорбции флавоноидов из ацетонитрильных растворов материалами различной природы

Вещество	Сорбент	Λ	
		$c_L/c_0 \leq \frac{\eta}{1+\eta}$	$c_L/c_0 \geq \frac{\eta}{1+\eta}$
нарингин	силикагель	- ¹	0.01
	МСМ-41	2.99	0.26
	ММет	2.09	1.15
	MN-202	0.27	0.09
	MN-102	0.80	0.24
(+)–катехин	силикагель	0.07	0.05
	МСМ-41	0.64	0.31
	ММет	4.63	1.00
	MN-202	- ¹	0.21
	MN-102	0.91	0.38
кверцетин	силикагель	- ¹	0.03
	МСМ-41	4.88	0.84
	ММет	5.86	1.59
	MN-202	0.08	
	MN-102	1.66	0.76

¹невозможно определить ввиду малой сорбции вещества

является использование высокоупорядоченных кремнеземов (МСМ-41, ММет), сверхсшитого полистирола MN-102.

Оценка эффективности хроматографических колонок при сорбционном выделении и разделении флавоноидов

Для определения эффективности хроматографических колонок, рассчитывали число теоретических тарелок, используя подход с применением выражения (2) [Poole, 2000]:

$$N = V_R (V_R - \sigma_V) / \sigma_V^2, \quad (2)$$

V_R – объем удерживания, см³; σ_V – стандартное отклонение объема удерживания вещества при его перемещении в сорбенте, см³.

Максимальное значение N достигается при использовании ММет в качестве сорбента для извлечения (+)-катехина и кверцетина из ацетонитрильных растворов наряду со значительной сорбционной емкостью материала по отношению к данным агликонам (табл. 8). При выделении гликозида флавоноида – нарингина – наибольшая эффективность характерна для колонок при использовании МСМ-41 при сорбции полифенола из ацетонитрильных растворов. Снижение числа теоретических тарелок при использовании ММет может быть связано с наличием стерических затруднений при переносе объемной молекулы нарингина в порах силилированного материала. При использовании сорбентов для выделения, разделения полифенолов на основе сверхсшитого полистирола эффективность увеличивается при переходе от MN-202 к MN-102 с функциональными аминогруппами, способствующими

(+)–катехина на МСМ-41 характеризуется квазиравновесным и регулярным режимами, соответственно, на начальных этапах процесса. Максимальное значение сорбционной емкости по отношению к полифенолам наблюдается при сорбции на MN-102. Несмотря на это, данный сверхсшитый полистирол проявляет параметр регулярности в несколько раз уступающий ММет. Квазиравновесного режима удается достичь при сорбции кверцетина на начальных этапах сорбционно-хроматографического процесса (табл. 7). Таким образом, рациональным при сорбции флавоноидов в динамических условиях

увеличению сродства полимерного материала к молекулам флавоноидов (табл. 8). Однако количественные значения числа теоретических тарелок неудовлетворительны, чтобы говорить о высокой эффективности хроматографических колонок.

Таблица 8. Эффективность хроматографических колонок при сорбции флавоноидов кремнийсодержащими материалами и сверхсшитыми полистиролами

Вещество	Сорбент	$N, \text{т.т./м}$	
		$c/c_0 < 0.5$	$c/c_0 > 0.5$
нарингин	силикагель	125	- ¹
	MCM-41	1800	1300
	MMet	620	250
	MN-202	110	35
	MN-102	210	50
(+) - катехин	силикагель	200	85
	MCM-41	100	20
	MMet	1300	2000
	MN-202	150	15
	MN-102	280	120
кверцетин	силикагель	80	- ¹
	MCM-41	25	110
	MMet	3400	1600
	MN-202	240	360
	MN-102	15	1500

¹ невозможно оценить ввиду сильного размытия фронта ($\sigma_V > V_R$)

Динамика сорбции флавоноидов из бинарных растворов их смесей

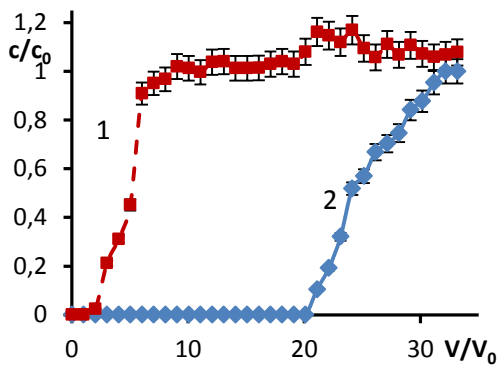


Рис. 5. Выходные кривые сорбции (+)-катехина (1) и кверцетина (2) на MMet из ацетонитрильных растворов их смеси

Полифенолы в растительных объектах представлены совокупностью соединений, принадлежащих к разным подгруппам данных веществ. В связи с чем, выделение и разделение флавоноидов осуществляется из многокомпонентных растворов. Фронт сорбции флавоноидов при их поглощении из бинарных растворов имеет относительно малое размывание, что обусловлено реализацией сорбции в наиболее рациональных условиях, близких к квазиравновесным при минимальном вкладе кинетических параметров. Для всех случаев характерна частичная десорбция менее удерживаемого компонента при «проскоке» кверцетина за счет конкурентной сорбции полифенолов на одних сорбционных центрах (рис. 5).

Рассчитано разрешение хроматографических зон (табл. 9) с применением выражения (3):

$$R_s = \frac{V_{c/c_0=0.5}^1 - V_{c/c_0=0.5}^2}{(W_1 + W_2)/2}, \quad (3)$$

где $V_{c/c_0=0.5}^1$ и $V_{c/c_0=0.5}^2$ – объем раствора, пропущенного до $c/c_0=0.5$ наиболее и наименее сорбируемого компонента, соответственно, дм^3 ; W_1 и W_2 – ширина хроматографической зоны, дм^3 .

Таблица 9. Разрешение хроматографических зон (R_s) бинарных смесей флавоноидов при их сорбции различными материалами

Смесь	Сорбент		
	МСМ-41	ММет	MN-102
нарингин-кверцетин	1.3	1.3	2.3
(+)-катехин-кверцетин	2.3	3.5	1.9

При использовании трех исследуемых сорбентов для разделения агликонов – кверцетина и (+)-катехина – наблюдается увеличение разрешения в ряду $MN-102 < MCM-41 < MMet$, что свидетельствует о перспективности применения высокоупорядоченных мезопористых материалов не только для извлечения и концентрирования агликонов флавоноидов, но и их эффективного разделения. Наиболее подходящим из рассматриваемых материалов для разделения смесей, содержащих молекулу гликозида (в смеси нарингин-кверцетин), является ионогенный полистирольный материал MN-102 ($R_s=2.3$). На мезопористых кремнеземах МСМ-41 и ММет значение R_s позволяет разделять указанные компоненты с $R_s=1.3$.

Выводы

1. Показано, что структурированность кремнийсодержащих и полимерных сорбентов, значение величины площади удельной поверхности материала, наличие ионогенных и неионогенных групп определяют выбор материала при сорбции флавоноидов в равновесных условиях. Изотерма сорбции кверцетина упорядоченными кремнийсодержащими материалами характеризуется образованием монослоя и описывается уравнением Ленгмюра, сопровождается полимолекулярной сорбцией при равновесных концентрациях флавоноида >1.2 ммоль/ дм^3 , описывается в рамках теории БЭТ. Поглощение кверцетина сверхсшитыми полистиролами при равновесных концентрациях <1.5 ммоль/ дм^3 характеризуется сорбцией на энергетически неоднородных центрах, описывается уравнением Фрейндлиха.

2. Анализ кинетических зависимостей сорбции показал, что процесс поглощения флавоноида упорядоченными кремнийсодержащими и сверхсшитыми полимерными материалами характеризуется смешанной кинетикой – наряду с диффузионной составляющей существенный вклад вносит стадия адсорбции.

3. На основании расчета параметра регулярности Λ показано, что сорбция флавоноидов из ацетонитрильных растворов структурированными кремнийсодержащими материалами (МСМ-41, ММет) и сверхсшитым ионогенным полистиролом (MN-102) позволяет реализовать сорбционно-

хроматографический процесс в наиболее выгодных – квазиравновесном и регулярном режимах.

4. Показано, что структурированность кремнийсодержащих материалов, высокая скорость доставки и отвода флавоноидов (сорбции-десорбции) при контакте с материалом позволяет увеличить эффективность хроматографических колонок. Наиболее эффективен упорядоченный материал с привитыми группами органосилана (ММет) при сорбции агликонов флавоноидов из ацетонитрильных растворов. Число теоретических тарелок при сорбции гликозида полифенола максимально в случае применения наноструктурированного мезопористого кремнезема (МСМ-41).

5. Показано, что структурированность материалов с учетом кинетических и равновесных параметров сорбции, их влияния на процесс в динамических условиях позволяют разделять близкие по физико-химическим свойствам полифенолы. Разрешение хроматографических зон агликонов флавоноидов зависит от природы сорбента и увеличивается в ряду структурированный сверсшитый полистирол MN-102 < упорядоченный МСМ-41 < функционализированный материал на основе МСМ-41 (ММет).

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. Хроматографическое разделение и концентрирование кверцетина и (+)-катехина с использованием мезопористых композитов на основе МСМ-41. Условия разделения флавоноидов / С. И. Карпов, Н. А. Беланова, Е. О. Корабельникова, И. В. Недосекина, F. Roessner, В. Ф. Селеменев // Журнал физической химии. – 2015. – Т. 89. – № 5. – С. 855-860.

2. Карпов С. И. Хроматографическое разделение и концентрирование кверцетина и (+)-катехина с использованием мезопористых композитов на основе МСМ-41. Динамика сорбции флавоноидов / С. И. Карпов, Е. О. Корабельникова // Журнал физической химии. – 2015. – Т. 89. – № 6. – С. 1030-1037.

3. Перспективы синтеза и использования упорядоченных мезопористых материалов при сорбционно-хроматографическом анализе, разделении и концентрировании физиологически активных веществ (обзор) / С. И. Карпов, F. Roessner, В. Ф. Селеменев, С. С. Гульбин, Е. В. Бородина, Е. О. Корабельникова, Н. А. Беланова, О. О. Крижановская, И. В. Недосекина // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2013. – Т. 13. – Вып. 2. – С. 125-140.

4. Определение катехинов методами ТСХ и УФ спектрофотометрии / Н. А. Беланова, С. И. Карпов, В. Ф. Селеменев, Е. О. Чепелева (Корабельникова) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2011. – Т. 77. – № 12. – С. 21-23.

5. Определение параметров удерживания флавоноидов методом тонкослойной хроматографии / Н. А. Беланова, С. И. Карпов, В. Ф. Селеменев, Е. О. Чепелева (Корабельникова) // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т. 10. – Вып. 4. – С. 577-580.

6. Оптимизация разделения некоторых флавоноидов методом ТСХ / Н. А. Беланова, С. И. Карпов, В. Ф. Селеменев, Е. О. Чепелева (Корабельникова), Н. В. Дроздова, Ю. П. Афиногенов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2011. – Т. 11. – Вып. 6. – С. 905-912.

7. Сорбция альфа-токоферола и бета-ситостерола на МСМ-41 и органико-неорганических композитах на его основе в равновесных условиях / О. О. Крижановская, Е. В. Бородина, С. И. Карпов, В. Ф. Селеменев, Е. О. Корабельникова,

Н. А. Беланова, Ф. Ресснер // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2012. – Т. 12. – Вып. 4. – С. 583-591.

8. Влияние модификации поверхности мезопористого материала типа МСМ-41 на сорбционную способность по отношению к кверцетину и (+)-катехину / Е. О. Корабельникова, Н. А. Беланова, С. И. Карпов, В. Ф. Селеменев, Ф. Ресснер, И. В. Недосекина // Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах (ФАГРАН – 2012) : материалы VI Всерос. конф., 15-19 окт. 2012 г. – Воронеж, 2012. – С. 421-423.

9. Features of Sorption of Flavonoids on Composite Materials Based on MCM-41 / S. I. Karpov, F. Roessner, N. A. Belanova, V. F. Selemenev, E. O. Korabelnikova, O. O. Krizhanovskaya, I. V. Nedosekina // Zeolites and Ordered Porous Materials : Bridging the Gap Between Nanoscience and Technology : 17th International Zeolite Conference : proceedings, Moscow, 7-12 July 2013. Moscow, 2013. – P. 477-478.

10. Silylation and hydrothermal stability of composite materials based on MCM-41 / E. O. Korabelnikova, S. I. Karpov, N. A. Belanova, V. F. Selemenev, F. Roessner, A. Inayat // Zeolites and Ordered Porous Materials : Bridging the Gap Between Nanoscience and Technology : 17th International Zeolite Conference : proceedings, Moscow, 7-12 July 2013. Moscow, 2013. – P. 342-343.

11. Особенности массопереноса флавоноидов при их сорбции ионообменником АВ-17-8, силикагелем и высокоупорядоченными мезопористыми материалами / Е.О. Корабельникова, Н. А. Беланова, С. И. Карпов, И. В. Недосекина, О. О. Крижановская, В. Ф. Селеменев // Кинетика и динамика обменных процессов : 2-ой Всероссийский симпозиум с участием иностранных ученых : тезисы докладов 2-9 нояб. 2013 г. Краснодарский край, с. Дивноморское, 2013. – С. 144-146.

12. Динамика сорбции флавоноидов органо-неорганическими кремнийсодержащими сорбентами / Е. О. Корабельникова, С. И. Карпов, Н. А. Беланова, В. Ф. Селеменев // Сорбционные и ионообменные процессы в нано- и супрамолекулярной химии : материалы Всероссийской научной конференции с международным участием, г. Белгород, 22-24 сент. 2014 г. Белгород, 2014. – С. 48-52.

13. Кинетические и равновесные параметры в оптимизации динамики сорбции флавоноидов мезопористыми материалами / Е. О. Корабельникова, Н. А. Беланова, С. И. Карпов, В. Ф. Селеменев // Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии : материалы IV Всероссийского симпозиума с международным участием, г. Краснодар, 28 сент.- 04 окт. 2014 г. Краснодар, 2014. – С. 52.

14. Исследование кинетики сорбции кверцетина полимерными и органо-неорганическими кремнийсодержащими сорбентами / Е. О. Корабельникова, С. И. Карпов, Н. А. Беланова, О. О. Крижановская, Л. А. Синяева, В. Ф. Селеменев // Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов ИОНИТЫ-2014 и Кинетика и динамика обменных процессов : сборник материалов XIV конференции и Третьего Всероссийского симпозиума с международным участием, г. Воронеж, 9-14 окт. 2014 г. Воронеж, 2014. – С. 159-162.

Автор выражает искреннюю благодарность д.х.н., проф. Даванкову В. А. и проф. Ф. Ресснеру за предоставление образцов свершитых полистиролов и упорядоченного мезопористого материала МСМ-41.