



Иммобилизация тритерпенового сапонина на поверхности активированных углей

Н.В. Мироненко, Т.В. Коцарева, С.О. Смусева, В.Ф. Селеменов
Воронежский государственный университет, г. Воронеж
natashamir@yandex.ru



В настоящее время одним из ведущих направлений в технологии лекарств является закрепление основного действующего компонента на матрице-носителе, в качестве которых могут использоваться сорбенты природного происхождения. Биологически активными соединениями могут быть гликозиды терпенового ряда, выделенные из мыльного дерева. С давних пор известна широта их терапевтического действия и вместе с тем токсический эффект, снизить который возможно с помощью иммобилизации на поверхности сорбентов. Активные угли широко применяются в качестве сорбентов природного происхождения [1]. В связи с этим основной задачей авторов является выявление особенностей сорбционного поглощения тритерпеновых сапонинов активными углями различных марок в кинетических и равновесных условиях.

Объекты исследования

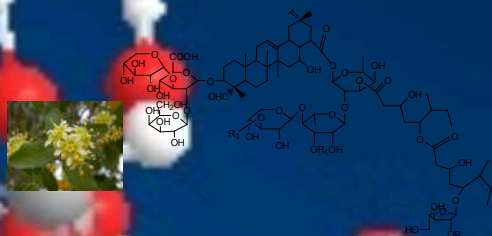


Рис. 1. Структурная формула индивидуального сапонина *Quillaja Saponaria Molina*

Таблица 1

Метрологические характеристики градуировочных кривых растворов сапонина

Градуировочные кривые	S 10 ²	r ²	ε, %	Предел обнаружения сапонинов, мг/мл	Рабочий диапазон концентрации сапонинов, мг/мл
D=(29,56±1,59)C+0,014 (1)	0,2	0,998	7,0	0,0017	0,0025-0,05
D=(2,04±0,04)C (2)	1,2	0,999	8,1	0,0063	0,01-0,50

Таблица 3

Физико-химические характеристики пористой структуры ОУ-А и БАУ-А

Марка угля	ОУ-А	БАУ-А
Площадь поверхности:		
Суммарная, S _с , м ² /г	805	915
Мезопор, S _{ме} , м ² /г	138	50-60
Объем пор, см ³ /г:		
Объем микропор, V _{ми}	0,26	0,25-0,39
Объем мезопор, V _{ме}	0,27	0,08
Объем макропор, V _{ма}	1,78	0,19-0,21
Суммарный объем пор, V _с	2,38	1,1-2,16

Таблица 2

Характеристики тритерпенового сапонина [2-3]

Молекулярная масса, г/моль	2321
pH	4,5
pK (гликуроновая кислота)	3,18
Растворимость, мг/мл Н ₂ O	40
Критическая концентрация мицеллообразования, ммоль/дм ³	0,26 – 0,35

Обсуждение результатов

Установлено, что ход кинетических кривых был идентичен для обоих марок углей и определялся преимущественно ассоциативными изменениями в растворе гликозида. Сорбционные кривые имеют своеобразный ступенчатый характер. В начальный промежуток времени заполняются наиболее доступные и энергетически выгодные участки поверхности. Дальнейшее увеличение времени контакта приводит к плотному заполнению микро- и макропор угля с образованием насыщенного адсорбционного слоя.

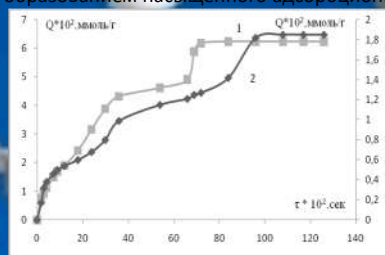


Рис. 4. Кинетические кривые сорбции сапонина активированным углём марки: (1) - ОУ - А, (2) - БАУ-А, концентрация сапонина – 0,1 мг/мл.

Для рассматриваемых сорбентов можно говорить, что равновесие наступает от 2,3 до 3,5 часов. Одним из факторов, непосредственно влияющих на скорость установления равновесия и величину сорбционного параметра, является изменение механизма удерживания сапонина в фазе сорбента в диапазоне концентраций, соответствующих ассоциативным процессам в растворе.

В основе механизма взаимодействия молекул сапонина с углеродным сорбентом лежат действующие гидрофобные силы, возникающие, в том числе, и между молекулами мицеллообразующих веществ. Эти силы, обуславливают ассоциацию молекул сапонинов и одновременное их притяжение к гидрофобной поверхности [4].

Из изотермы сорбции может быть найдена предельная адсорбция Q_∞, и легко вычислить поверхность адсорбента ω^аМ (в нм²), экранируемую одной молекулой ПАВ, которая входит в состав ассоциата:

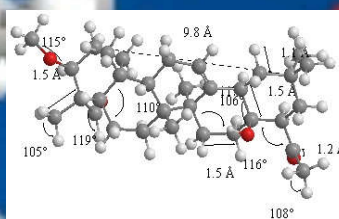
$$\omega_M^a = S_a \cdot 10^{18} \cdot 0,785 / (Q_{\infty} \cdot N_A)$$

где S_a — удельная поверхность адсорбента, м²/кг;
10¹⁸ — число нм² в 1 м²;

0,785 — отношение площади окружности (площади экваториального сечения сфероидальной мицеллы) к площади описывающего ее квадрата, учитывающее характер «упаковки» поверхностных ассоциатов;

Q_∞ — предельная удельная адсорбция, измеренная по участку плато на изотерме адсорбции при концентрациях, превышающих ККМ, моль/кг;

$$\omega_M^a = \frac{805000 \cdot 10^{18} \cdot 0,785}{1,067 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 0,48} = 0,48 \text{ нм}^2$$



Из рисунка видно, что длина молекулы агликона (квиллайевой кислоты), рассчитанная программой Cambridge Soft Chem Office Ultra 2010 v12.0 3D моделирования химических формул равна 9,8 Å (0,98нм), таким образом, полученные результаты подтверждают ориентацию агликона параллельно плоскости сорбента.

Результаты расчетов длины агликона и площади сорбента, экранируемой одной молекулой сорбата, подтверждают предположение о пространственной ориентации сапонина на поверхности углеродного материала, а также о возникающих гидрофобных взаимодействиях [5]. Увеличение адсорбции при >ККМ1 может быть также следствием образования большого числа трехмерных ассоциатов в адсорбционном слое, которое отражает образование объемных ассоциатов молекул ПАВ в растворе.

Литература

1. Мироненко Н.В., Брежнева Т.А., Михина И.А., Селеменов В.Ф. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т.8. вып.3. С.513-520.
2. Mitra S., Dunga S.R. // Journal Agricultural and Food Chemistry. 1997. № 45. P. 1587-1595.
3. Мироненко Н.В., Брежнева Т.А., Пояркова Т.Н., Селеменов В.Ф. // Хим.-фарм. журн. 2010. Т. 44. № 3. С. 48.
4. Alberti G. // Coordination Chemistry Reviews. 2012. Vol. 256. P. 28-45.
5. Н. В. Мироненко, С. О. Смусева, Т. А. Брежнева, В. Ф. Селеменов, Журнал физической химии. 2016. Т. 90. № 12. С. 1870.