

УДК 547.314:544.18

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ КВЕРЦЕТИНА С РЕНИЕМ (IV) СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

О.П. Лойко*, **А.И. Халитова***, **Р.М. Маулетова***, **Б.И. Тулеуов****, **С.М. Адекенов****

*** Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова,
100026, г. Караганда, ул. Университетская, 28, Республика Казахстан,
e-mail: olessya0905@gmail.com**

****АО «Научно-производственный центр «Фитохимия»,
100009, г. Караганда, ул. Газалиева, 4, Республика Казахстан, e-mail: phyto_pio@mail.ru**

Спектрофотометрическим методом исследовано взаимодействие кверцетина с рением (IV). Показано, что кверцетин образует окрашенное комплексное соединение с рением (IV) в водно-этанольной среде. Найдены оптимальные условия комплексообразования в данной системе.

Роль различных соединений металлов, в частности, комплексов, в терапии различных заболеваний неуклонно растет. Такие заболевания, как анемия, артрит, астма, диабет, инсульт и язва желудка, успешно лечат препаратами на основе комплексов железа, золота, ванадия, магния и висмута соответственно. Наиболее широко лекарственные средства, содержащие комплексы металлов, применяют в химиотерапии рака /1/.

Несмотря на значительные успехи в диагностике и лечении различных заболеваний с помощью соединений металлов, остается еще немало белых пятен в понимании механизма их действия. Это затрудняет направленную разработку новых препаратов, обладающих более высокой и разнообразной по действию физиологической активностью в сочетании с пониженной токсичностью.

В последнее время внимание исследователей в качестве объектов для создания лекарственных средств привлекают природные соединения, сочетающие промышленную доступность их источников с биологической активностью. В этом плане особый интерес представляют природные полифенолы, обладающие широким спектром биологической активности, и которые, благодаря наличию в их структуре различных реакционноспособных центров и функциональных групп, имеют широкие синтетические возможности для дальнейших химических модификаций /1, 2/. Следует особо отметить, что, обладая различным биологическим, в частности антиоксидантным действием, полифенолы практически нетоксичны.

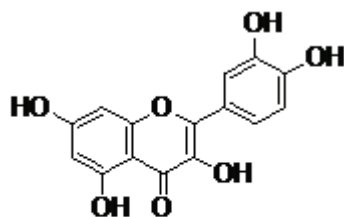
В этой связи поиск новых веществ с антиоксидантной активностью во многих случаях ведется среди флавоноидов, представляющих собой многочисленную группу природных полифенолов.

Флавоноиды являются биологически активными соединениями, проявляющими Р-витаминную активность и способными восстанавливать нарушенную проницаемость капилляров, увеличивая их резистентность /3/. Они находят широкое применение при лечении сердечно-сосудистых заболеваний, а также могут использоваться как противоопухолевые, противовоспалительные, антивирусные, противомикробные и спазмолитические средства.

При создании новых лекарственных форм препаратов, косметических и пищевых средств на основе флавоноидов необходимо учитывать их совместимость и взаимодействие с другими компонентами. Однако одной из важных характеристик любого лекарственного средства является получение его водорастворимой формы, и поскольку данное обстоятельство может свести реальное действие препарата к минимуму или даже привести к конверсии эффекта, оно должно быть принято во внимание в обязательном порядке.

С целью поиска новых биологически активных веществ в ряду метоксилированных флавоноидов была изучена реакция комплексообразования кверцетина с рением (IV) в водно-этанольной среде.

Пристальное внимание в публикациях последних лет было уделено изучению способности кверцетина (1) образовывать комплексные соединения с ионами металлов /4-7/.



(1)

В результате предварительных экспериментов установлено, что только рений (IV) образует окрашенное в желто-зеленый цвет комплексное соединение с кверцетином. В случае рения (VII) никаких изменений при взаимодействии с флавоноидом не было выявлено.

На рисунке 1 представлены электронные спектры поглощения исходного этанольного раствора кверцетина (а) и продукта его взаимодействия с ионами рения (IV) (б), снятые относительно растворителя в интервале длин волн 300 – 600 нм. На рисунке видно, что спектры поглощения имеют различный характер. Это свидетельствует об образовании в исследуемой системе нового соединения.

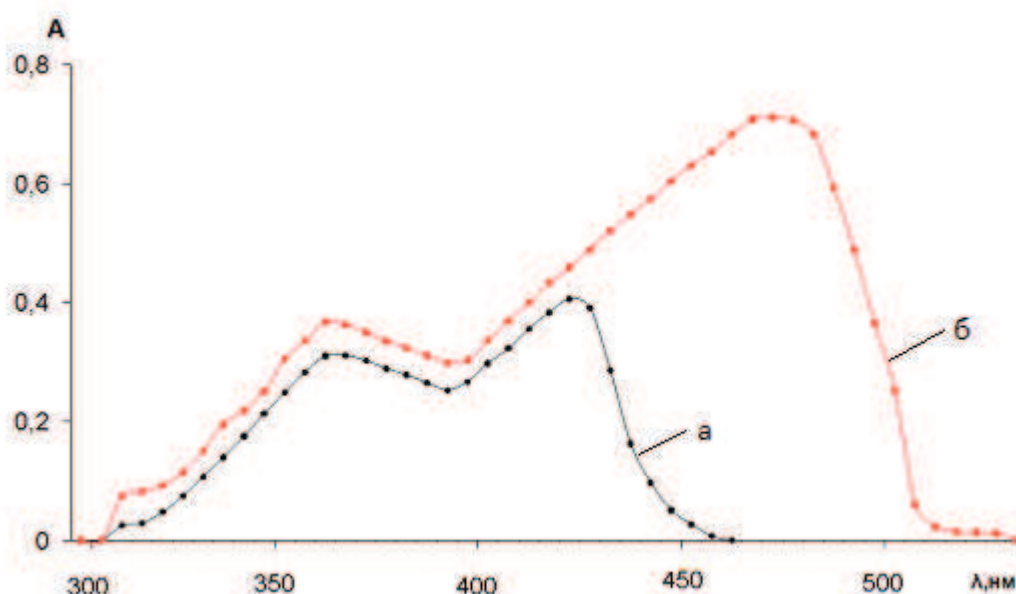


Рисунок 1 Электронные спектры поглощения кверцетина (а) и его комплекса с рением (IV) (б): $c(\text{Qu}) = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $c(\text{Re}) = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 50% об. этанола, $l=1$

В электронном спектре органического реагента наблюдается две полосы максимального поглощения при 360 нм и 420 нм. Полученный спектр поглощения в общем согласуется с литературными данными [4-7].

Как видно на рисунке 1 комплекс рения (IV) с кверцетином характеризуется двумя максимумами поглощения: в УФ- и видимой областях спектра при 360 ($\epsilon=316$) и 470 нм ($\epsilon=661$). Что касается органического реагента, то в его спектре наблюдается также два максимума поглощения: 360 нм ($\epsilon=310$) и 420 нм ($\epsilon=406$) соответственно. В электронном спектре комплексного соединения происходит bathochromic shift на 50 нм относительно максимума кверцетина при 420 нм. Это объясняется тем, что кверцетин со свободной оксигруппой в положении C_3 образует новые соединения с ионами металлов.

В результате сравнения электронных спектров комплекса и кверцетина установлено, что образуется новое соединение.

При исследовании оптимальных условий формирования комплексного соединения в системе рений (IV) – кверцетин – этиловый спирт – вода необходимо было изучить влияние таких факторов, как время, концентрации растворителя, восстановителя и реагента на процесс комплексообразования.

Как показали предварительные эксперименты, оптическая плотность растворов комплекса рения (IV) с кверцетином от времени. Как видно из рисунка, оптическая плотность не значительно

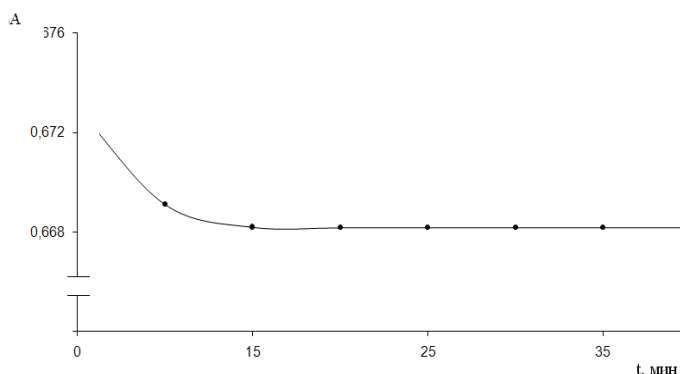


Рисунок 2 Зависимость оптической плотности растворов комплекса рения (IV) с кверцетином от времени: $c(\text{Qu}) = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $c(\text{Re}) = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 50%об. этанола, $\lambda = 470$ нм, $l = 1$ см

уменьшается в течение первых 15 минут, а затем практически остается постоянной. Дальнейшие исследования проводили через 15 минут после приготовления растворов.

Одной из физико-химических особенностей кверцетина является его слабая растворимость в воде. В тоже время известно, что он хорошо растворим в этиловом спирте. Комплексное соединение (1) с рением (VI) характеризуются средней растворимостью в воде, поэтому в дальнейшем изучали его водно – этанольные растворы. Было установлено, что оптическая плотность исследуемых растворов изменяется в зависимости от содержания спирта (в соответствии с рисунком 3). При изучении влияния концентрации этилового спирта на поглощения растворов комплекса кверцетина с рением (IV) оказалось, что с увеличением концентрации растворителя поглощение раствора возрастает до 50% об., а затем уменьшается. Таким образом, при такой концентрации этанола в растворе происходит наибольшая полнота образования комплекса. Дальнейшие исследования проводили при оптимальном содержании этанола 50 % об. Растворимость комплекса при этом составляет $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, или 0,093 г/л.

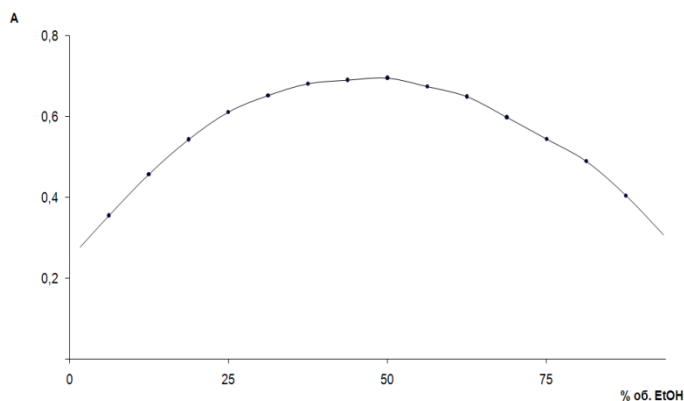


Рисунок 3 Зависимость оптической плотности раствора комплекса рения (IV) с кверцетином от содержания растворителя: $c(\text{Qu}) = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $c(\text{Re}) = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 50%об. этанола, $\lambda = 470$ нм, $l = 1$ см

Раствор рения (IV) получали восстановлением раствора рения (VII) хлоридом олова (II). Как показали исследования, для полного восстановления рения (VII) до рения (IV) необходим не менее чем 2-кратный молярный избыток восстановителя.

Нами были проведены исследования зависимости оптической плотности растворов полученного комплекса от pH (в соответствии с рисунком 4). Как видно из представленного рисунка, оптическая плотность возрастает в кислой среде (pH 0-2), а потом остается практически постоянной до pH = 5. В щелочной среде также наблюдается увеличение оптической плотности. Такой характер зависимости согласуется с литературными данными [5]. Так, наиболее устойчивые формы комплексных соединений образуются в области pH 3-6, что и прослеживается в нашем случае.

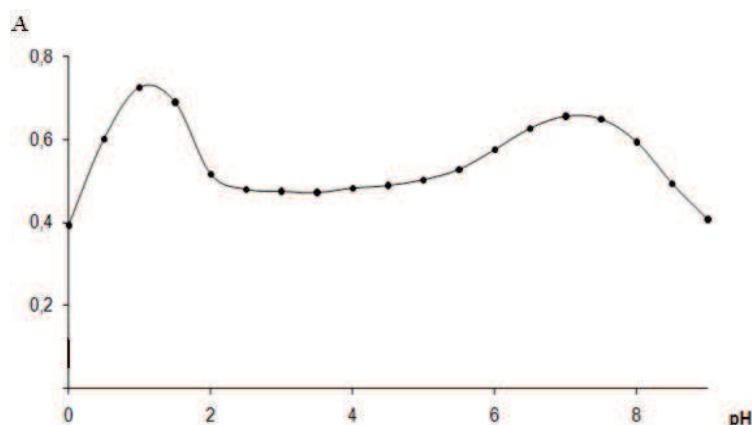


Рисунок 4 Зависимость оптической плотности от кислотности раствора: $c(\text{Qu}) = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $c(\text{Re}) = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 50% об. этанола, $\lambda = 470$ нм, $l = 1$ см

В результате проведенных исследований изучена реакция комплексообразования кверцетина с ионами рения (IV) в водно-этанольной среде. Найдены следующие оптимальные условия проведения данной реакции: содержание этанола 50% об., 2 - кратный избыток восстановителя, pH 2-5, исследование проводили через 15 мин после приготовления растворов. Полученные результаты в дальнейшем могут быть использованы для разработки качественного и количественного определения рения (IV) в растворах его чистых солей и промышленных объектах.

Литература

- 1 Литвиненко В.И., Оболенцева Г.В. Химическое и фармакологическое исследование флавоноидов солодки голой и солодки уральской // Мед. Промышленность СССР.- 1964.- Т. 18, № 10.- С. 20-23.
- 2 Хаджай Я.И., Оболенцева Г.В. Фенольные соединения и их биологические функции.- М.:Л. – 1968.- 365 с.
- 3 Зейнульдина А.С. Выделение, химическая модификация и изучение взаимосвязи «структура-биоактивность» в ряду флавоноидов *Salsola collina* Pall. и *Serratula coronata* L.: диссертация канд. хим наук.- Караганда.- 2008.- 155 с.
- 4 Birjees Bukhari S., Memon S., Mahroof Tahir M., Bhanger M.I., Synthesis, characterization and investigation of antioxidant activity of cobalt-quercetin complex, Journal of Molecular Structure 892. -2008.-P. 39-46.
- 5 Bukhari S.B., Memon S., Mahroof-Tahir M., Bhanger M.I., Synthesis, characterization and antioxidant activity copper-quercetin complex, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.-2009.-P. 1901-1906.
- 6 Chen W., Sun S., Cao W., Liang Y., Song J., Antioxidant property of quercetin-Cr(III) complex: The role of Cr(III) ion, Journal of Molecular Structure 918. -2009.-P. 194-197.
- 7 Cornard J.P., Merlin J.C., Spectroscopic and structural study of complexes of quercetin with Al(III), Journal of Inorganic Biochemistry 92. -2002.-P. 19-27.

КВЕРЦЕТИН МЕН РЕНИЙДІҢ (IV) КОМПЛЕКС ТҮЗІЛУ РЕАКЦИЯСЫН СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯЛЫҚ ӘДІС АРҚЫЛЫ ЗЕРТТЕУ.

О.П. Лойко*, А.И. Халитова*, Р.М. Мәулетова *, Б.И. Төлеуов **, С.М. Әдекенев **

Спектрофотометриялық әдіспен ренийдің (IV) кверцетинмен комплекс түзуі зерттелді. Боялған қосылыс сулы-этанолды ортада түзілетіні көрсетілді. Берілген жүйеде комплекс түзілуінің оңтайлы жағдайлары табылды.

THE STUDIES OF THE COMPLEX FORMATION REACTION BETWEEN QUERCETIN AND RHENIUM (IV) USING SPECTROPHOTOMETRIC METHOD

O.P. Loiko*, A.I. Khalitova*, R.M. Mauletova*, B.I. Tuleuov, S.M. Adekenov****

Interaction between quercetin and rhenium (IV) was studied by spectrophotometric method. It was shown, that quercetin forms colored compound with rhenium (IV) in water – ethanol medium. Optimal conditions of complexation in this system were found.