



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 533.583.2

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11573

Равновесие сорбции стероидных сапонинов *Tribulus Terrestris* на природном полимерном сорбенте - хитозане

Наталья Владимировна Мироненко¹✉, Владимир Федорович Селеменев¹,
Ульяна Сергеевна Ищенко¹, Ирина Викторовна Шкутина²

¹Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, natashamir@yandex.ru✉

²Санкт-Петербургский государственный педиатрический медицинский университет,
Санкт-Петербург, Россия

Аннотация. Стероидные сапонины обладают широким спектром фармакологического действия и поэтому находят весьма широкое применение в фармакологической практике. Хитозан является уникальным в своем роде материалом. Его биосовместимость, биodeградируемость, нетоксичность, а также катионная природа раскрывают потенциал данного биополимера в качестве носителей ЛС для их адресной доставки. Иммунизация биологически активных веществ может осуществляться самыми различными способами – это могут быть как наномицеллы с инкапсулированным препаратом, так и их полиэлектролитные комплексы с олигохитозанами в зависимости от природы активного вещества. В работе проведено исследование сорбционного поглощения сапонинов хитозаном в равновесных условиях. Проведен анализ равновесных кривых сорбции сапонины *Tribulus Terrestris* на хитозане. Выявлено наличие локального минимума на изотерме в области концентраций раствора, соответствующих мицеллообразованию. Установлено, что ход кривых изотермы сорбции сапонины определяется конкурирующими процессами ассоциации в растворе и на поверхности хитозана. pH раствора не изменяется, это свидетельствует об отсутствии ионного взаимодействия с участием протонированной аминогруппы хитозана. Изучено влагосодержание хитозана в процессе поглощения сапонины. Выявлен антибатный характер кривых сорбционного поглощения и влагосодержания хитозана. Проведен анализ изотермы сорбции сапонины с применением адсорбционных теорий Ленгмюра, Фрейндлиха, БЭТ. Высокие значения коэффициентов корреляции позволяют применять уравнение Фрейндлиха для количественного описания изотермы на начальном участке, а для анализа всей изотермы использовать теорию БЭТ, учитывая полимолекулярный характер сорбции. Полученные результаты по описанию изотермы сорбции сапонины согласуются с предложенным механизмом его поглощения хитозаном. Методом ИК-спектроскопии установлено, что взаимодействие в системе «сорбент-сорбат» обусловлено возникающими водородными связями между амино-, гидроксильными группами хитозана и гидроксильными группами углеводов сапонины. Полученные результаты, а также литературные данные подтверждают образование полостей в полисахаридах, в которые «внедряется» сапонины. В нашем случае рассматривается наличие полостей, образованных семью мономерными фрагментами хитозана, устойчивость которых фиксируется водородными связями.

Ключевые слова: сапонины, хитозан, сорбция, ассоциация, H-связи, изотерма сорбции.

Благодарности: работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2023-2025 годы, проект FZGU-2023-0009.

Для цитирования: Мироненко Н.В., Селеменев В.Ф., Ищенко У.С., Шкутина И.В. Равновесие сорбции стероидных сапонинов *Tribulus Terrestris* на природном полимерном сорбенте – хитозане // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 4. С. 667-680. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11573>

Original article

Equilibrium of sorption of *Tribulus Terrestris* steroid saponins on a natural polymer sorbent – chitosan

Natalia V. Mironenko¹✉, Vladimir F. Selemenev¹,
Ulyana S. Ishchenko¹, Irina V. Shkutina²

¹Voronezh State University, Voronezh, Russia, natashamir@yandex.ru✉

²St. Petersburg State Pediatric Medical University, Saint-Petersburg, Russia

Abstract. Steroidal saponins have a wide spectrum of pharmacological action and therefore are widely used in pharmacological practice. Chitosan is a unique material. Its biocompatibility, biodegradability, non-toxicity, as well as its cationic nature reveal the potential of this biopolymer as a carrier of drugs for their targeted delivery. The immobilization of biologically active substances can be carried out in a variety of ways - nanomicelles with an encapsulated drug or their polyelectrolyte complexes with oligochitosans, depending on the nature of the active substance. The study of the sorption of saponins by chitosan under equilibrium conditions was studied. An analysis of the equilibrium curves of sorption of *Tribulus Terrestris* saponin on chitosan was carried out. The presence of a local minimum on the isotherm in the region of solution concentrations corresponding to micellization was revealed. It has been established that the course of the saponin sorption isotherm is determined by competing association processes in a solution and on the surface of chitosan. The pH of the solution did not change, which indicated the absence of ionic interactions involving the protonated amino group of chitosan. The moisture content of chitosan during the sorption of saponin was studied. The antibatic nature of the absorption curves and moisture content curves of chitosan was revealed. An analysis of the saponin sorption isotherm was carried out using the adsorption theories of Langmuir, Freundlich, and BET. High values of the correlation coefficients allowed us to use the Freundlich equation for a quantitative description of the isotherm in the initial section, and to analyse the entire isotherm using the BET theory, which takes into account the polymolecular nature of sorption. The results obtained for the description of the sorption isotherm of saponin were consistent with the proposed mechanism of its absorption by chitosan.

Using IR spectroscopy, it was established that the interaction in the sorbent-sorbate system was due to the emerging hydrogen bonds between the amino and hydroxyl groups of chitosan and the hydroxyl groups of saponin carbohydrates. The results obtained, as well as literature data, confirm the formation of cavities in polysaccharides into which saponin is “incorporated”. In our case, the presence of cavities formed by seven monomer fragments of chitosan, the stability of which is fixed by hydrogen bonds was discussed.

Keywords: saponin, chitosan, sorption, association, H-bonds, sorption isotherm.

Acknowledgments: The study was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of state order to higher education institutions in the sphere of scientific research for 2023-2025, project FZGU-2023-0009.

For citation: Mironenko N.V., Selemenev V.F., Ishchenko U.S., Shkutina I.V. Equilibrium of sorption of *Tribulus Terrestris* steroid saponins on a natural polymer sorbent – chitosan. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(4): 667-680. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11573>

Введение

Лидирующее положение среди природных соединений, обладающих широким спектром терапевтического действия, занимают стероидные сапонины, выделенные из лекарственного растения *Tribulus Terrestris* [1, 2]. Они находят применение в медицине и косметологии, но из-за гемолитической активности и сильного раздражающего действия их исполь-

зуют ограниченно [2]. Снизить порог токсичности вещества при сохранении фармакологического эффекта позволяет инновационное направление в технологии изготовления лекарственных средств - сорбционное связывание с использованием матриц-энтеросорбентов [3].

Биополимеры на основе хитозана являются многообещающим материалом для доставки лекарственных средств различной природы благодаря их биосовместимости, характеристикам разложения и

нетоксичной природе. Причинами его использования являются возможность модификации аминогруппы и способность к образованию большого количества водородных связей, которые позволяют связывать широкий спектр органических водорастворимых веществ, сохраняя полезные характеристики [4].

К настоящему времени опубликован ряд работ [3-6], посвященных исследованию сорбции биологически активных веществ на синтетических и природных сорбентах. Однако представленные в них выводы о характере взаимодействия вещества и сорбента противоречивы. В связи с этим целью данного исследования является установление закономерностей сорбции стероидного сапонины *Tribulus Terrestris* на хитозане в равновесных условиях.

Полученные экспериментальные данные позволят расширить представления о механизме связывания гликозидных соединений с биополимерами, имеющие интерес как для практического использования полученных результатов в области концентрирования и разделения веществ подобной структуры, так и для установления общих теоретических закономерностей их сорбционного поглощения.

Экспериментальная часть

Объектом исследования являлась суммарная фракция сапонинов, выделенных из лекарственного растения *Tribulus Terrestris*. В результате проведенного ана-

лиза методом ТСХ (подвижная фаза бутанол-уксусная кислота-вода в соотношении 4:5:1, детектирующий реагент – 1% раствор ванилина в серной кислоте 1:1) был идентифицирован основной действующий компонент - протодиосцин (рис.1), физико-химические характеристики и диаграмма состояния которого представлены в таблице 1 и на рисунке 2.

В качестве сорбента выступал хитозан (рис. 3), используемый как биологически активная добавка к пище, производства ООО «Биопрогресс» (г. Санкт-Петербург). В состав молекулы хитозана входит аминогруппа NH₂, которая способна протонироваться в кислой среде (рис. 4). Основные характеристики образца хитозана приведены в таблице 2.

Сорбционное равновесие в системе «сапонин – хитозан» изучали при температуре 298±2 К в статических условиях методом переменных концентраций. Навески сорбента массой 0.05±0.0002 г в воздушно-сухом состоянии заливали в конических колбах с притертой крышкой растворами сапонины объемом 200 см³ с концентрациями 0.02-20.00 ммоль/дм³. Содержимое колб выдерживали при перемешивании в течение 4 часов до установления равновесия в системе. Время, необходимое для установления равновесия, определяли в предварительных кинетических экспериментах [6]. Затем отбирали аликвоты и анализировали на содержание сапонины спектрофотометрически по методике [7].

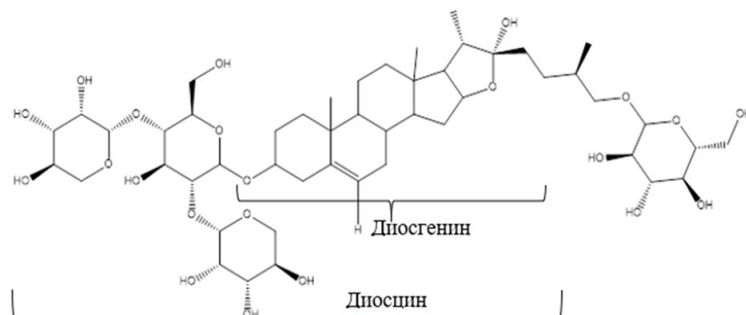


Рис.1. Химическая структура протодиосцина

Fig.1. Chemical structure of protodioscine

Таблица 1. Физико-химические свойства сапонины *Tribulus Terrestris*
 Table 1. Physico-chemical properties of *Tribulus Terrestris* Saponins

Молекулярная масса, г/моль	1020
Температура кипения, К	825.6
Плотность, г/см ³	1.015-1.020
Растворимость, мг/см ³	22
pK _a	12.788; 17.435; 20.692; 13.081; 14.972; 14.967; 12.899; 19.154; 13.296; 17.212; 19.347; 17.245; 13.270
pH 0.01%	5.1±0.1
Критическая концентрация мицеллообразования, мг/см ³	0.60-0.80

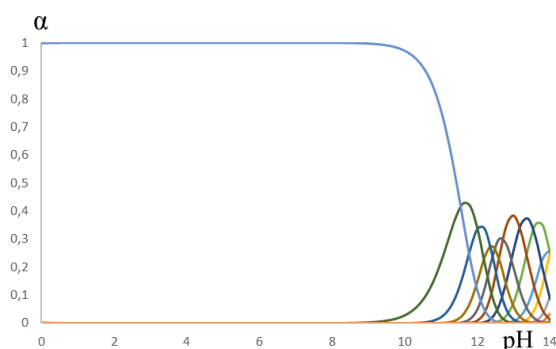


Рис. 2. Диаграмма состояния протодиосцина

Fig. 2. Phase diagram of protodioscin

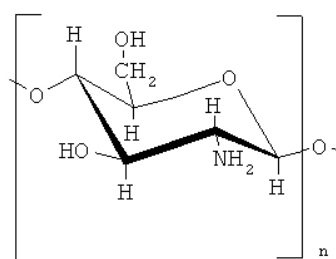


Рис. 3. Структурная формула звена хитозана

Fig. 3. The structural formula of the chitosan link

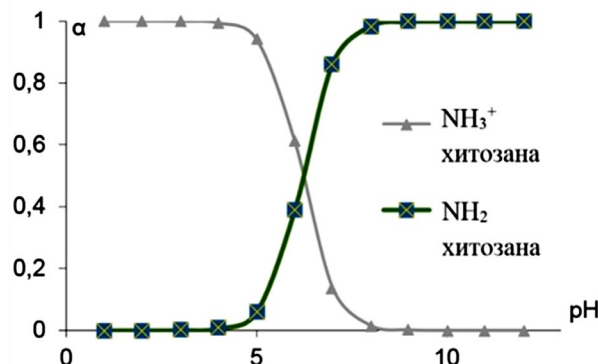


Рис. 4. Диаграмма распределения молекулярной и ионной форм хитозана

Fig. 4. Distribution diagram of the molecular and ionic forms of chitosan

Образцы сорбента до и после сорбции сапонинов исследовали методом ИК-спектроскопии. Для получения спектров образцы высушивали до воздушно-сухого состояния при 105°C, измельчали до размеров частиц менее 0.5 мкм и прессовали с бромидом калия в соотношении 1:100. ИК-спектры снимали на приборе «Bruker Vertex 70» в интервале частот 4000-400 см⁻¹, полученные спектро-

граммы обрабатывали с помощью программы Omnic. Интерпретацию спектров проводили, используя литературу [8,9].

Для определения размеров (гидродинамических радиусов) агрегатов ПАВ использовали метод динамического рассеяния света. В работе использовался прибор Photocor-Complex (Россия) с источником света – гелий-неоновым лазером (λ=632.7 нм) мощностью 10 мВт, позволяющий проводить измерения размера

Таблица 2. Физико-химические характеристики хитозана [24]

Table 2. Physico-chemical characteristics of chitosan [24]

Средняя молекулярная масса, кДа	250-300
Удельная поверхность, м ² /г	9
Диаметр пор, нм	10-50
Размер зерна, мкм	10-30
Степень дезацетилирования	89.6%
Влажность	8.7%

частиц в диапазоне от 1 нм до 6 мкм типичная погрешность измерения $\pm 1\%$.

Для определения массы воды в сорбенте после сорбции использовали гравиметрическую методику [10]. pH растворов сапонина до и после сорбции на хитозане измеряли с помощью иономера И-500. Результаты исследований методами ИК-спектроскопии получены на оборудовании ЦКП НО ВГУ.

Обсуждение результатов

Структура адсорбционного слоя поверхностно-активных веществ на твердых сорбентах является функцией химической природы сорбата и сорбента и косвенно выражается в форме изотермы сорбции, вид которой приведен на рис. 5(аб).

При низких концентрациях равновесного раствора ($C=0.02-0.29$ ммоль/дм³) изотерма линейна. В области, соответствующей процессам мицеллообразования

в растворе ($0.3-0.6$ ммоль/дм³), на кривой наблюдается локальный минимум (рис. 5а), затем сорбционный параметр возрастает. Для изотерм типа L5 по классификации Гильса характерно наличие минимума, отражающего состояние вещества в растворе. Поэтому такие изотермы получают при изучении адсорбции растворов ПАВ [11, 12]. В частности, подобные локальные изменения на изотерме наблюдались при сорбции тритерпеновых сапонинов [11], обладающих поверхностной активностью. Можно полагать, что резкое уменьшение величины поглощения обусловлено возникновением конкурирующего процесса ассоциации в растворе и в фазе сорбента.

Из рис. 5 видно, что показатель кислотности раствора не изменяется, это свидетельствует об отсутствии ионного взаимодействия с участием протонированной аминогруппы хитозана. Следует

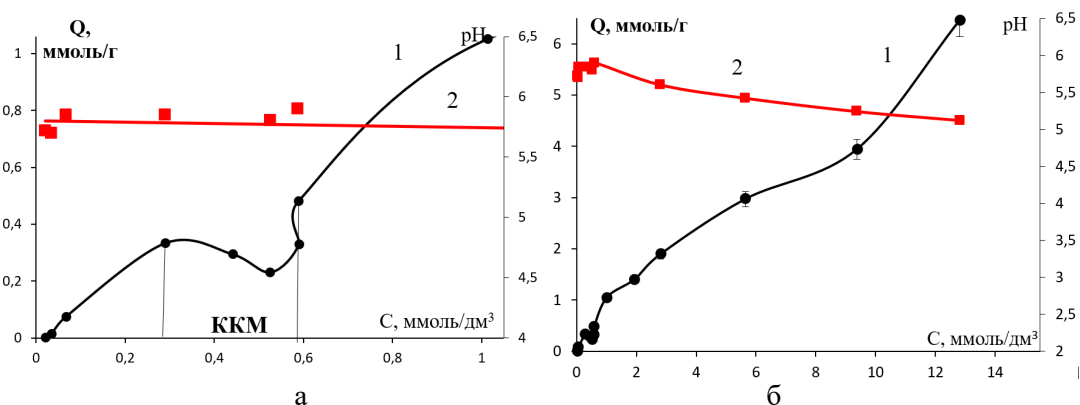


Рис. 5. а – 1 – изотерма сорбции сапонина, 2 – изменение pH в ходе сорбции сапонина хитозаном ($C=0.02-1$ ммоль/дм³); б – 1 – изотерма сорбции сапонина, 2 – изменение pH в ходе сорбции сапонина хитозаном ($C=0.02-13$ ммоль/дм³)

Fig. 5. а – 1 – saponin sorption isotherm, 2 – pH change during saponin sorption with chitosan ($C=0.02-1$ mmol/dm³); б – 1 – saponin sorption isotherm, 2 – pH change during saponin sorption with chitosan ($C=0.02-13$ mmol/dm³)

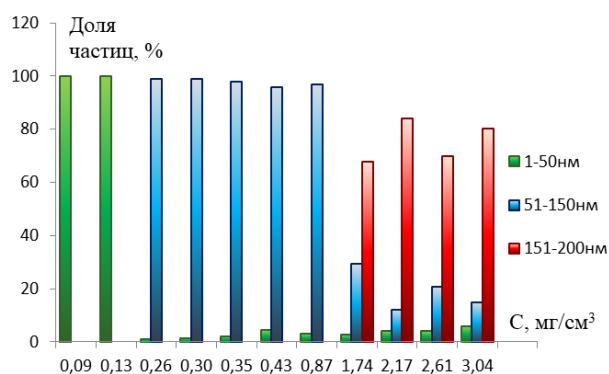


Рис. 6. Гистограмма распределения ассоциатов сапонины по гидродинамическим радиусам в водных растворах с различной концентрацией [13].

Fig 6. Histogram of the distribution of saponin associates by hydrodynamic radii in aqueous solutions with different concentrations [13].

отметить, что при поглощении тритерпеновых сапонинов, имеющих карбоксильную группу в углеводном остатке, возникают ионно-координационные взаимодействия с аминогруппой хитозана [11].

Второй участок изотермы имеет выпуклый вид. Установлено, что увеличение поглощения в данном диапазоне концентраций возможно в результате как адсорбции мицелл, преимущественно существующих в растворе ПАВ при концентрации выше ККМ, так и ассоциации молекул в фазе сорбента [11-16]. Можно полагать, что динамический характер изменения размера и форм ассоциатов сапонинов в растворе [13], а также литературные данные [12], свидетельствует преимущественно о структурной перегруппировке в фазе сорбента с образованием агломератов с аналогичными структурой и свойствами.

Аргументом, подтверждающим возможность образования ассоциатов в фазе раствора и, возможно в фазе сорбента, являются экспериментально полученные результаты исследования водных растворов сапонины методом динамического светорассеивания, представленные на рис. 6. Еще до момента наступления ККМ в растворе присутствуют свободные молекулы и агрегаты с размерами частиц от 1 до 50 нм [13]. Рост концентрации сапонины в растворе приводит к появлению более крупных агломератов, средний

диаметр которых возрастает более чем в 2 раза, что может свидетельствовать о возникновении точки перехода к критической концентрации мицеллообразования и образованию структур подобной архитектуры в фазе хитозана.

Проводилась оценка изменения влагоемкости хитозана в ходе сорбции сапонины из растворов различной концентрации. Очевидно, что ход кривой полученной графической зависимости влагоемкости хитозана от равновесной концентрации сапонины в растворе (рис. 7) связан со структурой адсорбционного слоя. В начальный момент времени сапонин сорбируется хитозаном, что является причиной его дегидратации. В области концентраций, соответствующих процессам ассоциации, на кривой влагосодержания наблюдается локальный максимум, свидетельствующий о поглощении преимущественно воды, а не гликозида. Максимум на кривой дегидратации приходится на область, соответствующую мицеллообразованию в растворе [14-15]. Увеличение сорбционного параметра в области больших концентраций приводит к дегидратации хитозана.

Проведен анализ изотермы сорбции сапонины с применением адсорбционных теорий Ленгмюра, Фрейндлиха, БЭТ (рис. 8-11) [17-21]. Константа адсорбционного равновесия Ленгмюра характеризует энергию взаимодействия адсорбата с

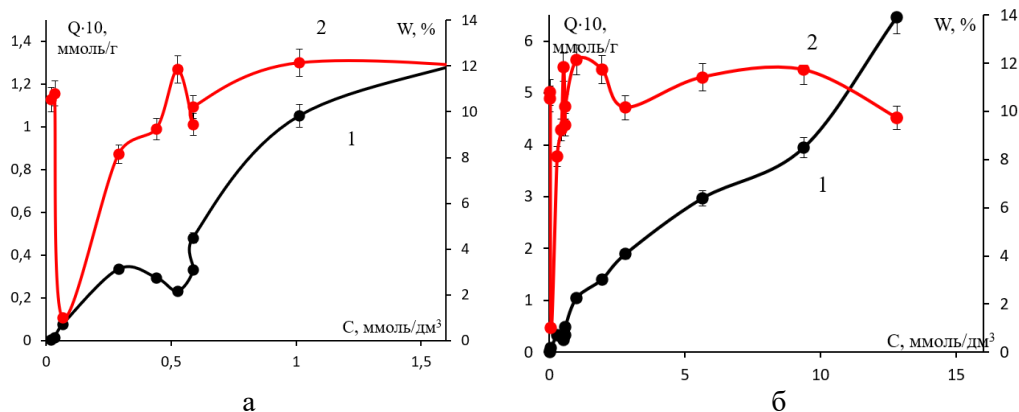


Рис. 7. а – 1 – изотерма сорбции сапонина ($C=0.02-1.00$ ммоль/дм³), 2 – кривая дегидратации хитозана в ходе сорбции сапонина; б – 1 – изотерма сорбции сапонина ($C=0.02-12.82$ ммоль/дм³), 2 – кривая дегидратации хитозана в ходе сорбции сапонина
 Fig. 7. а – 1 – saponin sorption isotherm ($C=0.02-1.00$ mmol/dm³), 2 – chitosan dehydration curve during saponin sorption; б – 1 – saponin sorption isotherm ($C=0.02-12.82$ mmol/dm³), 2 – chitosan dehydration curve during saponin sorption

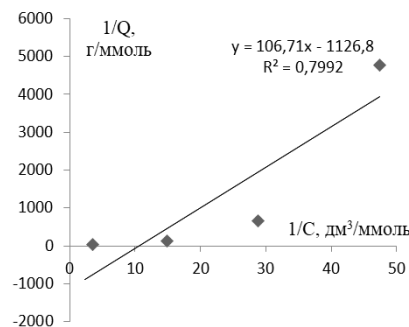


Рис. 8. Изотерма сорбции сапонина на хитозане при 298К ($C=0.02-1.93$ ммоль/дм³) в координатах линейного уравнения Ленгмюра

Fig. 8. Isotherm of saponin sorption on chitosan at 298K ($C=0.02-1.93$ mmol/dm³) in the coordinates of the linear Langmuir equation

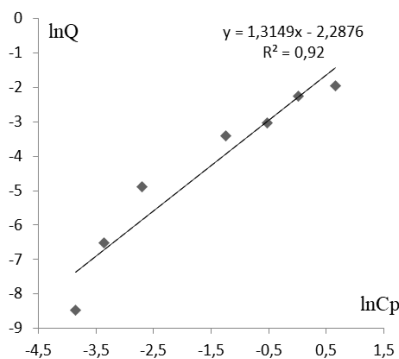


Рис. 9. Логарифмическая зависимость величины сорбции сапонина на хитозане от его равновесной концентрации в растворе

Fig. 9. Logarithmic dependence of the saponin sorption value on chitosan on its equilibrium concentration in solution

адсорбентом. Линейная форма уравнения Ленгмюра имеет вид:

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{C_p \cdot K_L \cdot Q_\infty} + \frac{1}{Q_\infty}, \quad (1)$$

где K_L и Q_∞ – константы уравнения Ленгмюра.

Константы уравнения были рассчитаны из наклона и пересечения прямых на графике в соответствующих координатах линейного уравнения $1/Q$ от $1/C_p$ (рис.8) и приведены в табл. 3.

Уравнение изотермы модели Фрейндлиха [22] используется для описания адсорбции на гетерогенной поверхности.

На рис. 9 представлены экспериментальные данные по адсорбции сапонина хитозаном в координатах линейного уравнения Фрейндлиха $\ln a$ от $\ln C_p$:

$$\ln Q = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_p. \quad (2)$$

Модель БЭТ предусматривает полислойное заполнение поверхности адсорбентом, причем активные центры обладают одинаковыми значениями энергии. Параметры уравнения БЭТ (Q_∞ и K_L) находили графически (рис. 10-11), используя уравнение (3) в линейной форме:

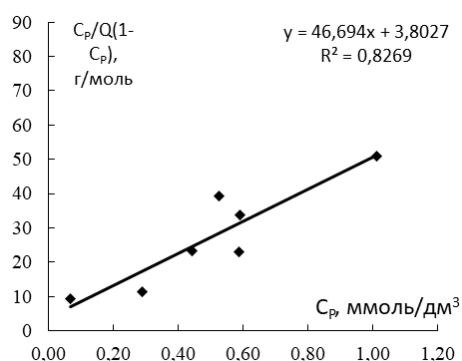


Рис. 10. Изотерма сорбции БЭТ
 (C=0.08-1.05 ммоль/дм³)
 Fig. 10. BET sorption isotherm
 (C=0.08-1.05 mmol/dm³)

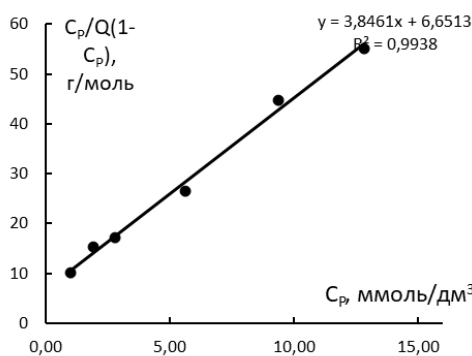


Рис. 11. Изотерма сорбции БЭТ
 (C=1.05-12.82 ммоль/дм³)
 Fig. 11. BET sorption isotherm
 (C= 1.05-12.82 mmol/dm³)

Таблица 3. Значения сорбционных параметров, рассчитанных с использованием уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха, БЭТ

Table 3. Values of sorption parameters calculated using Langmuir, Freundlich, BET equations

модель Ленгмюра			
K _L , дм ³ /ммоль		R ²	
10.57		0.80	
модель Фрейндлиха			
K _F , (дм ³) ^{1/n} (ммоль) ^{1-1/n} /г	N		R ²
0.10	0.76		0.92
модель БЭТ			
K _L , дм ³ /ммоль	Q _∞ , ммоль/г	K _S , дм ³ /ммоль	R ²
13.08	0.02	0.80	0.83
0.63	0.24	0.05	0.99

$$\frac{C_p}{Q(1-K_s C_p)} = \frac{1}{Q_\infty \cdot K_L} + \left(\frac{K_L - K_s}{Q_\infty \cdot K_L} \right) C_p. \quad (3)$$

Нанесением на ось ординат величины $C_p/Q(1-K_s C_p)$, а на ось абсцисс – C_p . Тогда величина Q равна $1/(tg\alpha + A)$, где $tg\alpha$ – угловой коэффициент прямой, равный $(K_L - K_s)/Q_\infty \cdot K_L = tg\alpha$ (при этом A – отрезок, отсекаемый на оси ординат, $A=1/Q_\infty \cdot K_L$). Константа равновесия K_L характеризует энергию взаимодействия адсорбата с поверхностью адсорбента. Ее знак (положительный или отрицательный) указывает на применимость или неприменимость данной модели для описания адсорбции в этой системе.

Судя по данным таблицы 3, высокие значения коэффициентов корреляции (R^2) позволяют применять уравнение Фрейндлиха для количественного описания изотермы на начальном участке, а для анализа всей изотермы использовать

теорию БЭТ, учитывающую полимолекулярный характер сорбции. Полученные результаты по описанию изотермы сорбции сапонина согласуются с предложенным механизмом его поглощения хитозаном [11].

Был проведен сравнительный анализ ИК-спектров образцов сапонина и хитозана, а также хитозана в фазе сапонина (рис. 12). Прежде всего следует отметить наличие новых максимумов при 1510 и 1302 см⁻¹, которые относятся к колебаниям, возникающим при взаимодействии карбонильной и протонированной аминогруппы хитозана (в ассоциатах – C=O...⁺H₃N) и которые отсутствуют в ИК спектрах сапонина и хитозана. Наряду с этим, наблюдается смещение максимумов поглощения 3370 см⁻¹ у сапонина к 3362 см⁻¹ для ассоциата «сапонин-хитозан»; 3298 см⁻¹ у хитозана к 3286 см⁻¹ для

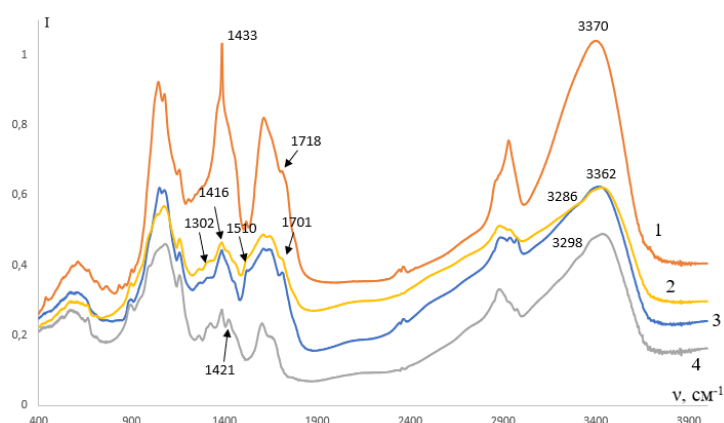


Рис. 12. ИК-спектры поглощения: 1 – сапонина; 2 – хитозана с сапонином $C=5 \text{ мг/см}^3$; 3 – хитозана с сапонином $C=15 \text{ мг/см}^3$; 4 – хитозана
 Fig 12. IR absorption spectra: 1 – saponin; 2 – chitosan with saponin $C=5 \text{ mg/cm}^3$; 3 – chitosan with saponin $C = 15 \text{ mg/cm}^3$; 4 – chitosan

Таблица 4. Отнесение полос в ИК-спектрах хитозана до и после сорбции сапонина
 Table 4. Assignment of bands in the IR spectra of chitosan before and after saponin sorption

Волновое число, $\nu \text{ см}^{-1}$			Отнесение полос
сапонин	хитозан	сапонин+ хитозан	
3394	3436	3430	$\nu \text{ H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ассоциированные; $\nu \text{ H}_2\text{O} \cdot \text{H}_3\text{O}_2^+$ ассоциированные;
3370	3320 3298	3362 3286	Составные колебания $\nu \text{ OH} \cdot \text{OH}$ в углеводных фрагментах; $\nu \text{ NH} \cdot \text{OH}$ сильно ассоциирован.
2927 2882	2961 2887	2922 2853	ν_{as} и ν_{s} колебания CH и CH_2 -групп
2706		2716	Составные колебания $\nu_{\text{s}} \text{ H}_3\text{O}_2^+$ в воде; $\nu \text{ COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$
2361 2339	2363 2340	2349 2316	Валентные колебания связанной H_3O_2^+ ; $\nu \text{ NH}_3^+$ у хитозана
1708		1701	$\nu \text{ C=O}$ в CO -группах
	1643	1654	σ_{s} ножничные H_2O
1609	1600	1600	σ_{s} ножн. H_2O ; колебания циклогексенового (пиранозного) кольца
1516		1510	Колебания $\text{C-O} \cdot \text{H}_3\text{N}$ в ассоциатах
1433 (порог)	1421	1416	$\sigma_{\text{as}} \text{ -OH}$ пиранозы; γ_{w} -верные CH и CH_2
1384	1384	1383	$\sigma_{\text{as}} \text{ H}_2\text{O}$ в ассоциате; σ_{s} и $\gamma_{\text{w}} \text{ CH}$ и CH_2
	1324	1322 1302	$\text{C-O} \cdot \text{H}_3\text{N}$ вициальн.; $\text{NH}_3^+ \cdot \text{OH}$ – боковые пиранозы
1243	1260	1258	γ_{w} -верные CH_2 ; γ_{t} маятниковые CH и CH_2
1154	1157	1157	$\nu_{\text{s}} \text{ H}_3\text{O}_2^+$ в H_2O у $\text{H} \cdot \text{O-H}$; $\gamma_{\text{t}} (\text{CH}_2)$; $\nu_{\text{as}} \text{ C-O-C}$
1075 1043	1079 1026	1074 1033	γ_{t} маятниковые CH и CH_2 ; $\text{H} \cdot \text{O-H}$ иона H_3O_2^+ ; $\nu_{\text{s}} \text{ C-O-C}$ в пиранозном цикле
900 669	896 662	892 664	$\sigma_{\text{s}} + \gamma_{\text{r}}$ (ножничные+крутильные) CH и CH_2
610	593	572	γ_{t} маятниковые H_2O в поле соседних молекул; γ_{r} крутильные CH и CH_2

ассоциата ($\nu \text{ NH} \cdot \text{OH}$ и $\nu \text{ NH} \cdot \text{OC}$), что свидетельствует о наличии и упрочнении водородных связей между гидроксильными

группами сапонина и хитозана. Данное обстоятельство подтверждается смещением максимума 1718 см^{-1} (ν_{s} в C=O -

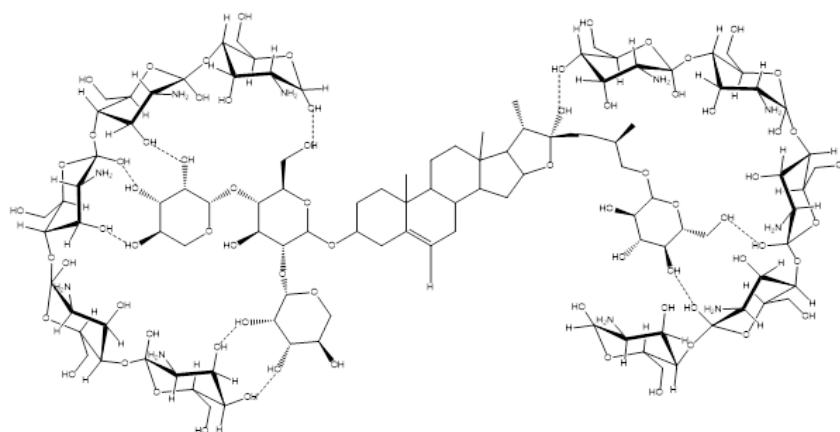


Рис.13. Схематическое изображение структуры «хитозан-сапонин».

Fig.13. Schematic representation of the "chitosan-saponin" structure

группах) у сапонина к 1701см^{-1} для ассоциатов, а также полосы поглощения 1433см^{-1} (сапонин), 1421см^{-1} (хитозан) к 1416см^{-1} для ассоциата [8, 11, 19]. Отношение колебаний в ИК-спектрах сапонина, хитозана и их ассоциатов приведены в табл.4

В работе [23] было проведено компьютерное моделирование олигомера хитозана, состоящего из шести молекул 2-амино-2-дегидрокси- β ,D-глюкопиранозы. Расстояния между соответствующими атомами кислорода и водорода OH, NH₂-групп находятся в диапазоне 1.67-2.88Å, что свидетельствует о формировании внутримолекулярных водородных связей. Аминогруппы, в свою очередь, создают специфическое распределение положительных зарядов, выполняющих роль сшивки и формирующих направление пространственной закрутки молекулы, т.е. ее фибриллярную структуру [17, 18, 23-25]. Поэтому цепочка хитозана носит упорядоченный характер спиралевидного типа. Результаты моделирования взаимодействия тритерпеновых сапонинов аналогичной-бидесмозидной структуры с хитозаном позволили отметить образование водородных связей между углеводными остатками сапонина и гидроксильными группами хитозана таким образом, что указанная часть сапонина «помещается в полость» хитозановой спирали (рис. 13).

Результаты, полученные на основе компьютерного моделирования, подтверждают образование комплекса «хитозан-сапонин», представляющего собой макромолекулу с хитозановыми цепочками различной геометрии и конфигурации, при которой углеводная часть сапонина закреплена посредством образования H-связей. Агликон сапонина выступает исключительно в роли связующего компонента между углеводами и хитозаном, подобно поперечной сшивке в биополимерах (рис. 13).

Заключение

В работе рассмотрены особенности сорбционного поглощения стероидных сапонинов, обладающих поверхностной активностью. Выявлено образование водородных связей между гидроксильными группами хитозана и углеводов сапонина. Установлено влияние поверхностной активности на ход кривых изотерм сорбции. Полученные результаты, а также литературные данные [24-26] подтверждают образование полостей в полисахаридах, в которые «внедряется» сапонин. В нашем случае рассматривается наличие полостей, образованных семью мономерными фрагментами хитозана, устойчивость которых фиксируется водородными связями NH₂..OH (максимумы 3320 , 3298 , 2340 , 1324см^{-1}).



Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые

Список литературы

1. Jiang Yulin, Massiot Georges, Lavaud Catherine, Teulon Jean-Marie, Guechot Christophe, Haag-Berrurier Micheline, Anton Robert Triterpenoid glycosides from the bark of *Mimosa tenuiflora* // *Phytochemistry*. 1991. Vol. 30, no 7. P. 2357-2360.

2. Roner M., Sprayberry J., Spinks M., Dhanji S. Antiviral activity obtained from aqueous extracts of the Chilean soapbark tree (*Quillaja saponaria* Molina) // *Journal of General Virology*. 2007. no 88. P. 275-285.

3. Кузнецов В.А. Сливкин А.И., Лапенко В.Л., Болгов А.А. Хитозан и дезоксикрахмал в качестве полимерных матриц для иммобилизации биологически активных компонентов // *Вестник МИТХТ*. 2009. № 3. С. 97-102.

4. Rinaudo M., Kil'deeva N.R., Babak V.G. Surfactant-polyelectrolyte complexes on the basis of chitin // *Russian Journal of General Chemistry*. 2008. Vol. 78. P.2239-2246.

5. Коваленко Г.А., Кузнецова Е.В. Адсорбция антисептиков (фурацилина, хлоргексидина) и витамина Е на углеродсодержащих энтеросорбентах // *Химико-фармацевтический журнал*. 2000. Т. 34, № 6. С. 45-49.

6. Мироненко Н.В., Смусева С.О., Брежнева Т.А., Селеменев В.Ф. Кинетические и равновесные характеристики сорбции сапонины *Quillaja Saponaria Molina* на хитозане // *Журнал физической химии*. 2016. Т. 90, № 12. С. 1870-1875.

7. Мироненко Н.В., Брежнева Т.А., Селеменев В.Ф., Столповская А.А. УФ-спектрофотометрическое определение тритерпеновых сапонинов *Quillaja Saponaria Molina* // *Вестник Воронеж. гос. ун-та. Серия: Химия. Биология. Фармация*. 2015. №1. С. 16-21.

могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

8. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений, М.: Мир. 1965. 216 с.

9. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектропии в органической химии, М.: Изд-во Моск. ун-та. 1979. 240 с.

10. Селеменев В.Ф., Славинская Г.В., Хохлов В.Ю., Чикин Г.А. Практикум по ионному обмену. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1999, 173 с.

11. Смусева С.О., Мироненко Н.В., Брежнева Т.А., Селеменев В.Ф., Гречкина М.В. Сорбция сапонины *Quillaja saponaria Molina* хитозаном в равновесных условиях // *Журнал общей химии*. 2017. Т. 87, вып. 8. С. 1367-1373.

12. Хохлов А.Р., Дормидонтова Е.Е. Самоорганизация в ион-содержащих полимерных системах // *Успехи физических наук*. 1997. Т. 167, №2. С.113-128.

13. Мироненко Н. В., Шкутина И. В., Селеменев В. Ф. Особенности мицеллообразования пентациклических гликозидов в водных растворах // *Известия вузов. Химия и химическая технология*. 2021. Т.64, Вып. 4. С.26-33.

14. Когановский А.М., Клименко Н.А. Физико-химические основы извлечения поверхностно-активных веществ из водных растворов и сточных вод. Киев: Наукова думка, 1978, 174 с.

15. Когановский А.М., Клименко Н.А. Адсорбция органических веществ из воды. Л.: Химия, 1990, 256 с.

16. Парфит Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. М.: Мир. 1986. 488 с.

17. Плиско Е.А., Нульга Л.А., Данилов С.Н. Хитин и его химические превращения // *Успехи химии*. 1997. Т. 46, Вып. 8. С. 1470-1487.

18. Иощенко Ю.П., Кондруцкий Д.А., Каблов В.Ф. Получение и свойства поли-



молекулярных комплексов хитозана с биоразлагаемыми полимерами // *Вестник МИТХТ*. 2006. № 5. С. 49-53.

19. Селеменев В.Ф., Рудаков О.Б., Котова Д.Л., Елисеева Т.В. Межмолекулярные взаимодействия и образование пересыщенных растворов аминокислот в фазе высокоосновного анионита // *В кн. «Наследие М.С. Цвета в трудах воронежских химиков»*. Т.1. Воронеж. Научная книга. 2021. С. 89-131.

20. Свешникова Д.А., Кунжуева К.Г., Атаев Д.Р. Сорбция ионов рубидия из водных растворов активированными углями // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2012. Т. 12, №3. С. 270-279.

21. Свешникова Д.А., Хамизов Р.Х., Атаев М.Б., Амиров А.М., Рабаданов К.Ш., Рамазанов А.Ш. Исследование закономерностей электросорбции ионов цезия активированным углем ДАК // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2016. Т. 16, №3. С. 270-280.

22. Freundlich H.M.F. Over the adsorption in solution // *J. Phys. Chem.* 1906. Vol. 57. P. 385-471.

23. Мироненко Н.В., Смусева С.О., Брежнева Т.А., Селеменев В.Ф., Нечаева Л.С. Компьютерное моделирование взаимодействия тритерпеновых гликозидов с природным полимером – хитозаном // *Журнал общей химии*. 2017. Т. 87, вып. 8. С. 1367-1373.

24. Заводинский В.Г., Гниденко А.А., Давыдова В.Н., Ермак И.М. Квантово-механические методы исследования наноразмерных систем // *Бутлеровские сообщения. Подраздел: Квантовая химия. Химия и компьютерное моделирование*. 2003. №2. С. 11-21.

25. Хитин и хитозан: получение, свойства и применение / Под ред. К.Г. Скрябина, Г.А. Вихоревой, В.П. Варламова. М.: Наука. 2002. 368с.

26. Бочков А.Ф., Афанасьев В.А., Заиков Г.Е. Образование и расщепление гликозидных связей. М.: Наука. 1978. 180 с.

References

1. Jiang Yulin, Massiot Georges, Lavaud Catherine, Teulon Jean-Marie, Guechot Christophe, Haag-Berrurier Micheline, Anton Robert Triterpenoid glycosides from the bark of *Mimosa tenuiflora*. *Phytochemistry*. 1991; 30(7): 2357-2360. [https://doi.org/10.1016/0031-9422\(91\)83648-5](https://doi.org/10.1016/0031-9422(91)83648-5)

2. Roner M., Sprayberry J., Spinks M., Dhanji S. Antiviral activity obtained from aqueous extracts of the Chilean soapbark tree (*Quillaja saponaria* Molina). *Journal of General Virology*. 2007; 88: 275-285. <https://doi.org/10.1099/vir.0.82321-0>

3. Kuznecov V.A. Slivkin A.I., Lapenko V.L., Bolgov A.A. Hitozan i dezoksikrahmal v kachestve polimernyh matric dlja immobilizacii biologicheski aktivnyh komponentov. *Vestnik MITHT*. 2009; 3: 97-102. (In Russ.)

4. Rinaudo M., Kil' deeva N. R., Babak V. G. Surfactant-polyelectrolyte complexes on the basis of chitin. *Russian Journal of General Chemistry*. 2008; 78: 2239-2246.

5. Kovalenko G.A., Kuznecova E.V. Adsorbicija antiseptikov (furacilina, hlorgeksidina) i vitamina E na uglerod-soderzhashhih jenterosorbentah. *Himikofarmaceuticheskij zhurnal*. 2000; 34(6): 45-49. (In Russ.)

6. Mironenko N.V., Smuseva S.O., Brezhneva T.A., Selemenев V.F. Kineticheskie i ravnovesnye harakteristiki sorbcii saponina *Quillaja Saponaria Molina* na hitozane. *Zhurnal fizicheskoy himii*. 2016; 90(12): 1870-1875. (In Russ.)

7. Mironenko N.V., Brezhneva T.A., Selemenев V.F., Stolpovskaja A.A. UF-spektrofotometricheskoe opredelenie triterpenovyh saponinov *Quillaja Saponaria Molina*. *Vestnik Voronezh. gos. un-ta. Serija: Himija. Biologija. Farmacija*. 2015; 1: 16-21. (In Russ.)

8. Nakanisi K. Infkrasnye spektry i stroenie organicheskikh soedinenij, M., Mir, 1965, 216 p. (In Russ.)

9. Kazicyna L.A., Kupletskaja N.B. Primenenie UF-, IK-, JaMR- i mass-spektroskopii v organicheskoy himii, M., Izd-vo Mosk. un-ta, 1979, 240 p. (In Russ.)



10. Selemenev V.F., Slavinskaja G.V., Hohlov V.Ju., Chikin G.A. Praktikum po ionnomu obmenu. Voronezh: Izd-vo Voronezh. un-ta, 1999, 173 p. (In Russ.)
11. Smuseva S.O., Mironenko N.V., Brezhneva T.A., Selemenev V.F., Grechkina M.V. Sorbcija saponina *Quillaja saponaria Molina* hitozanom v ravnovesnyh uslovijah. *Zhurnal obshhej himii*. 2017; 87(8): 1367-1373. (In Russ.)
12. Hohlov A.R., Dormidontova E.E. Samoorganizacija v ion-soderzhashhijh polimernyh sistemah. *Uspehi fizicheskijh nauk*. 1997; 167(2): 113-128. (In Russ.)
13. Mironenko N.V., Shkutina I.V., Selemenev V.F. Osobennosti micelloobrazovanija pentaciklicheskih glikozidov v vodnyh rastvorah. *Izvestija vuzov. Himija i himicheskaja tehnologija*. 2021; 64(4): 26-33. (In Russ.)
14. Koganovskij A.M., Klimenko N.A. Fiziko-himicheskie osnovy izvlechenija poverhnostno-aktivnyh veshhestv iz vodnyh rastvorov i stochnyh vod. Kiev, Naukova dumka, 1978, 174 p. (In Russ.)
15. Koganovskij A.M., Klimenko N.A. Adsorbcija organicheskijh veshhestv iz vody. L., Himija, 1990, 256 p. (In Russ.)
16. Parfit G., Rochester K. Adsorbcija iz rastvorov na poverhnostjah tverdyh tel. M., Mir, 1986, 488 p.
17. Plisko E A., Nul'ga L.A., Danilov S.N. Hitin i ego himicheskie prevrashhenija. *Uspehi himii*. 1997; 46(8): 1470-1487. <https://doi.org/10.1070/RC1977v046n08ABEH002171> (In Russ.)
18. Ioshhenko Ju.P., Kondruckij D.A., Kablov V.F. Poluchenie i svojstva polimolekuljarnyh kompleksov hitozana s biorazlagajemymi polimerami. *Vestnik MITHT*. 2006; 5: 49-53. (In Russ.)
19. Selemenev V.F., Rudakov O.B., Kotova D.L., Eliseeva T.V. Mezhmoleku-
- ljarnye vzaimodejstvija i obrazovanie perysshennyh rastvorov aminokislot v faze vysokoosnovnogo anionite. V kn. «Nasledie M.S. Cveta v trudah voronezhskih himikov». Vol. 1. Voronezh, Nauchnaja kniga, 2021: 89-131. (In Russ.)
20. Sveshnikova D.A., Kunzhueva K.G., Ataev D.R. Sorbcija ionov rubidija iz vodnyh rastvorov aktivirovannymi ugljami. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2012; 12(3): 270-279. (In Russ.)
21. Sveshnikova D.A., Hamizov R.H., Ataev M.B., Amirov A.M., Rabadanov K.Sh., Ramazanov A.Sh. Issledovanie zakonomernostej jelectrosorbicii ionov cezija aktivirovannym ugljem DAK. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2016; 16(3): 270-280. (In Russ.)
22. Freundlich H.M.F. Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem.* 1906; 57: 385-471.
23. Mironenko N.V., Smuseva S.O., Brezhneva T.A., Selemenev V.F., Nechaeva L.S. Komp'juternoe modelirovanie vzaimodejstvija triterpenovyh glikozidov s prirodnyim polimerom – hitozanom. *Zhurnal obshhej himii*. 2017; 87(8): 1367-1373. (In Russ.)
24. Zavodinskij V.G., Gnidenko A.A., Davydova V.N., Ermak I.M. Kvantovo-mehaniicheskie metody issledovanija nanorazmernyh system. *Butlerovskie soobshhenija. Podrazdel: Kvantovaja himija. Himija i komp'juternoe modelirovanie*. 2003; 2: 11-21. (In Russ.)
25. Hitin i hitozan: poluchenie, svojstva i primenenie / Pod red. K.G.Skrjabina, G.A. Vihorevoj, V.P. Varlamova. M., Nauka, 2002, 368 p. (In Russ.)
26. Bochkov A.F., Afanas'ev V.A., Zaiakov G.E. Obrazovanie i rasshheplenie glikozidnyh svjazej, M., Nauka., 1978, 180 p. (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

Н.В. Мироненко – к.х.н., ассистент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, Россия

N.V. Mironenko – PhD, Assistant of the Department of Analytical Chemistry of Voronezh State University, Voronezh, Russia



В.Ф. Селеменев – д.х.н., профессор-консультант кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, Россия

У.С. Ищенко – магистрант 1 года обучения кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, Россия

И.В. Шкутина – к.б.н., доцент кафедры общей и медицинской химии, Санкт-Петербургский государственный педиатрический медицинский университет, Санкт-Петербург, Россия

V.F. Selemenev – Doctor of Chemical Sciences, Professor-Consultant of the Department of Analytical Chemistry of Voronezh State University, Voronezh, Russia

U.S. Ishchenko – a 1-year Master's student of the Department of Analytical Chemistry of Voronezh State University, Voronezh, Russia

I.V. Shkutina – PhD, Associate Professor of the Department of General and Medical Chemistry, St. Petersburg State Pediatric Medical University, St. Petersburg, Russia

s

Статья поступила в редакцию 04.07.2023; одобрена после рецензирования 26.07.2023; принята к публикации 02.08.2023.

The article was submitted 04.07.2023; approved after reviewing 26.07.2023; accepted for publication 02.08.2023.