

Z Katedry Chemii Nieorganicznej Wydziału Farmaceutycznego A.M. w Lublinie  
Kierownik: prof. dr Andrzej Waksmundzki

Andrzej WAKSMUNDZKI,  
Teresa WAWRZYNOWICZ, Tadeusz WOLSKI

**Własności adsorpcyjne żeli krzemionkowych  
wytrączanych w obecności niektórych alkaloidów**

**Адсорбционные свойства силикагелей осажденных в присутствии  
некоторых алкалоидов**

**Adsorption Properties of Silica-Gels  
Precipitated in the Presence of Some Alkaloids**

W związku z coraz to szerszym zastosowaniem adsorbentów do wyodrębniania składników z mieszaniny innych, problem otrzymywania adsorbentów specyficznie (selektywnie) adsorbujących jest wciąż aktualny. Przesączając bowiem roztwór przez kolumnę specyficznego adsorbenta można bez większych trudności wydobyć pożądaną substancję, występującą nawet w znikomych ilościach w mieszaninie.

Jedną z interesujących metod preparatyki żelu krzemionkowego, wykazującego specyficzne własności adsorbowania z góry określonej substancji podał Dickey [5]. Metoda ta polega na strącaniu żelu z roztworu szkła wodnego z dodatkiem danej substancji, wobec której chcemy zwiększyć aktywność adsorpcyjną żelu. Dodana substancja wpływa na zwiększenie aktywności adsorpcyjnej, którą adsorbent wykazuje po jej wymyciu z dojrzałego hydrożelu. Doświadczenia przeprowadzane następnie przez innych autorów [2—4, 6, 7] nad aktywnością adsorbentów wykazały, że istotnie adsorbenty preparowane tą metodą wykazują znacznie większą zdolność adsorpcyjną aniżeli żele kontrolne, otrzymane w tych samych warunkach bez dodatku substancji aktywującej.

Nie zostało jednak definitywnie wyjaśnione, w jaki sposób dodana substancja wpływa na formowanie się struktury żelu, który nabywa



własności specyficznego adsorbenta. Z drugiej zaś strony nie wiadomo, w jakim stopniu charakter substancji dodanych wpływa na zdolność wybiórczej adsorpcji otrzymanych żeli. Wynika stąd pytanie, czy wszystkie rodzaje substancji organicznych będą powodować tego typu

Tab. 1. Substancje używane do aktywacji żeli

| L.p.                       | Substancja                                                                                                                                                                                                                                                      | Autor                 |
|----------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| 1<br>2<br>3<br>4           | Oranże: metylowy<br>etylowy<br>propylowy<br>butylowy                                                                                                                                                                                                            | Dickey [5]            |
| 5                          | Związki azowe                                                                                                                                                                                                                                                   | Bernhardt [3]         |
| 6<br>7                     | Związki optycznie czynne:<br>kwas kamforowy<br>kwas migdałowy                                                                                                                                                                                                   | Curti, Colombo [4]    |
| 8<br>9<br>10<br>11         | Stereoizomery:<br>chinina<br>chinidyna<br>cynchonina<br>cynchonidyna                                                                                                                                                                                            | Beckett, Anderson [1] |
| 12<br>13<br>14<br>15<br>16 | Stereoizomery:<br>levorphanol<br>(—)-3-hydroxy-N-metylomorfinan<br>Dextrophan —<br>(+)-3hydroxy-N-metylomorfinan<br>benzomorphan —<br>(—)-2-hydroxy-2, 5, 9-trójmetylo-<br>-6,7-benzomorfan<br>(+)-2-hydroxy-2, 5, 9-trójmetylo-<br>-6,7-benzomorfan<br>morfina | Beckett, Anderson [2] |
| 17<br>18<br>19<br>20       | tyrozyna<br>auryna<br>zielen malachitowa<br>witamina B <sub>12</sub>                                                                                                                                                                                            | Dickey [6]            |
| 21<br>22<br>23<br>24<br>25 | pirydyna<br>chinolina<br>akrydyna<br>— $\alpha$ -pikolina<br>$\gamma$ -pikolina                                                                                                                                                                                 | Waksmundzki [9]       |



aktywację żelu też pewne związki, a inne nie oraz, czy żele otrzymane w obecności substancji o pewnej konfiguracji nie wykazują również wzmożonej zdolności adsorpcyjnej dla innych substancji o innej lub zbliżonej konfiguracji cząsteczek.

Zagadnienie struktury aktywowanych tym sposobem żeli było przedmiotem badań wielu autorów. Wysłunięto nawet pewne hipotezy co do stabilizacji przez daną substancję pewnej określonej struktury żelu [6, 7, 9—14]. Niemniej jednak brak jeszcze pełnego rozeznania w tym względzie.

Natomiast drugie zagadnienie pozostaje dotychczas bez odpowiedzi, bowiem tylko dla nielicznych związków organicznych przeprowadzono tą metodą preparatykę specyficznych żeli. Wykaz związków, wobec których aktywowano żele krzemionkowe podaje tab. 1.

### CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Celem pracy była preparatyka żelu specyficznie adsorbującego niektóre alkaloidy i zbadanie ich własności adsorpcyjnych.

Aby uzyskać żele specyficznie adsorbujące alkaloidy, strącano je z roztworów szkła wodnego o gęstości 1,4 z dodatkiem pewnej ilości odpowiedniego alkaloidu. Wytrącanie przeprowadzano za pomocą kwasu octowego. Szczegółowa preparatyka została już podana [8].

Według tej metody sporządzono trzy różne żele z dodatkiem: 1) cynchoniny, 2) berberyny, 3) narkoty.

Roztwory soli tych alkaloidów dodawano do roztworzonego w wodzie szkła wodnego w stosunku 0,2 g alkaloidów na 30 ml szkła wodnego. Równolegle preparowano żel kontrolny bez dodatku alkaloidów.

Na tak przygotowanym żelu przeprowadzono następnie pomiary adsorpcji poszczególnych substancji. Do pomiarów adsorpcji zastosowano metodę dynamiczną. W tym celu sporządzono kolumnienki o wymiarach  $0,9 \times 10,0$  cm z odważoną ilością (1 g) sproszkowanego żelu o wymiarach ziarna 0,15—0,25 mm. Kolumnienki napełniano równomiernie żelem przez sedimentację w wodzie, a następnie przesączano przez nie roztwory soli alkaloidów o znanym stężeniu zbierając równe frakcje wycieku po 0,5 ml przy pomocy automatycznego kolektora frakcji (firmy: Gilson Medical Electronics, Middleton, Wisconsin). Następnie odczynnikiem Dragendorfa wyznaczano w wycieku probówkę, w której pojawił się alkaloid, a tym samym i objętość przebiecia ( $v_0$ ). Z różnicy objętości przebiecia ( $v_0$ ) i wyznaczonej uprzednio martwej objętości kolumny ( $v_k$ ) otrzymano poprawioną objętość przebiecia ( $v$ ). Na podstawie tej wielkości, znając stężenie sączzonego roztworu, można wyli-



czyć całkowitą ilość substancji zaadsorbowanej na 1 g adsorbenta wg relacji:

$$a = v \cdot c$$

Przesączać roztwory o stężeniach rosnących można wyznaczyć izotermy adsorpcji dla danego składnika. Aby przekonać się, czy żel aktywowany na dany alkaloid wykazuje również wzmoczoną zdolność adsorbowania innych alkaloidów wyznaczono również w podobny sposób izotermy adsorpcji dla tych alkaloidów. W ten sposób przebadano adsorpcję cynchoniny (C), chininy (Ch), berberyny (B), narkotyny (N), papaweryny (P) na żelach aktywowanych: cynchoniną (1), berberyną (2), narkotyną (3) i dla porównania na żelu kontrolnym (0). Uzyskane wyniki adsorpcji podane w mM na 1 g adsorbenta ( $a = \frac{mM}{g}$ ) przedstawiono w postaci izoterm adsorpcji na ryc. 1, 2, 3, 4, 5.

W celu wyrażenia względnej zdolności adsorpcyjnej żeli aktywowanych zestawiono w tab. 4 zdolności adsorpcyjne jako stosunek  $\frac{aG}{aG_k}$  ( $aG$  — ilość substancji zaadsorbowanych na żelu aktywowanym;  $aG_k$  — ilość substancji zaadsorbowana na żelu kontrolnym) oraz w tab. 3 względną zdolność adsorpcyjną jako stosunek  $\frac{\Delta G}{aG_k}$  gdzie  $\Delta G = aG - aG_k$ . Podane w tab. 2 i 3 wartości wyliczono dla roztworów o stężeniu 0,01 M.

Tabela 2

| L. p. | Rodzaj adsorbenta     | Zdolność adsorpcyjna $aG/aG_k$ dla |           |           |            |         |
|-------|-----------------------|------------------------------------|-----------|-----------|------------|---------|
|       |                       | cynchoniny                         | berberyny | narkotyny | papaweryny | chininy |
| 1     | Żel aktyw. cynchoniną | 1,50                               | 1,66      | 1,33      | 1,35       | 1,20    |
| 2     | Żel aktyw. berberyną  | 1,25                               | 1,33      | 1,17      | 1,66       | 1,10    |
| 3     | Żel aktyw. narkotyną  | 1,25                               | 1,66      | 1,65      | 2,00       | 1,00    |

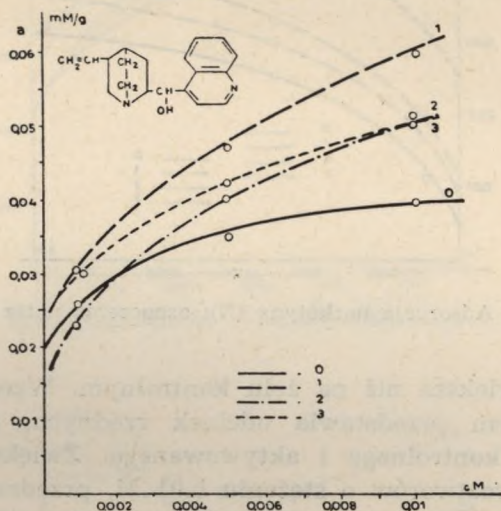
Tabela 3

| L. p. | Rodzaj adsorbenta     | Zdolność adsorpcyjna względna $\Delta G/aG_k$ |           |           |            |         |
|-------|-----------------------|-----------------------------------------------|-----------|-----------|------------|---------|
|       |                       | cynchoniny                                    | berberyny | narkotyny | papaweryny | chininy |
| 1     | Żel aktyw. cynchoniną | 0,50                                          | 0,66      | 0,33      | 0,35       | 0,33    |
| 2     | Żel aktyw. berberyną  | 0,43                                          | 0,33      | 0,16      | 0,66       | 0,22    |
| 3     | Żel aktyw. narkotyną  | 0,43                                          | 0,66      | 0,83      | 1,00       | 0,11    |

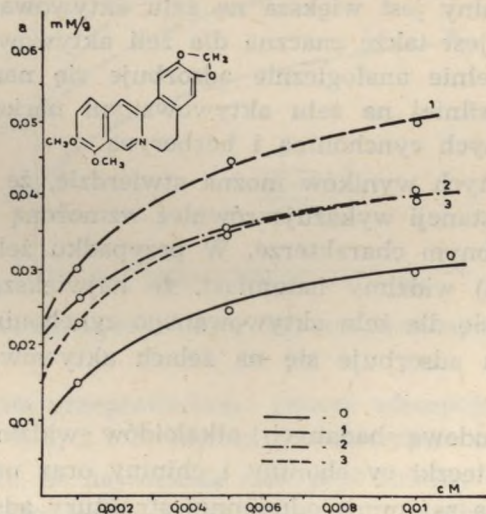
## OMÓWIENIE WYNIKÓW I WNIOSKI

Ryc. 1 ilustruje przebieg adsorpcji cynchoniny na wszystkich żelach od 0 do 3, a ryc. 2 i 3 przedstawiają tę samą zależność dla alkaloidów berberyny i narkotyny.

Porównując przebieg izoterm na załączonych wykresach można stwierdzić, że adsorpcja na aktywowanych żelach w każdym badanym

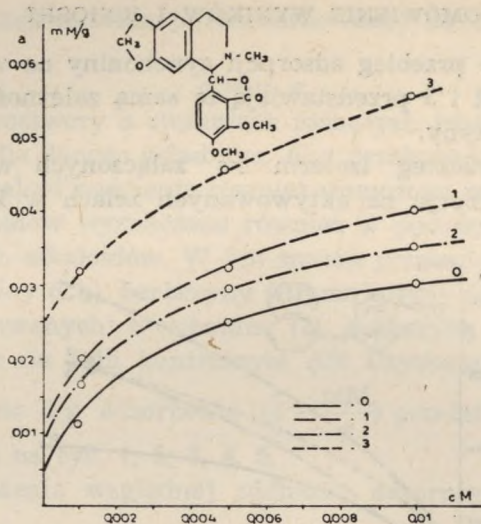


Ryc. 1. Adsorpcja cynchoniny (C); O — żel kontrolny, 1 — żel aktywowany cynchoniną, 2 — żel aktywowany berberyną, 3 — żel aktywowany narkotyną



Ryc. 2. Adsorpcja berberyny (B); oznaczenia patrz ryc. 1



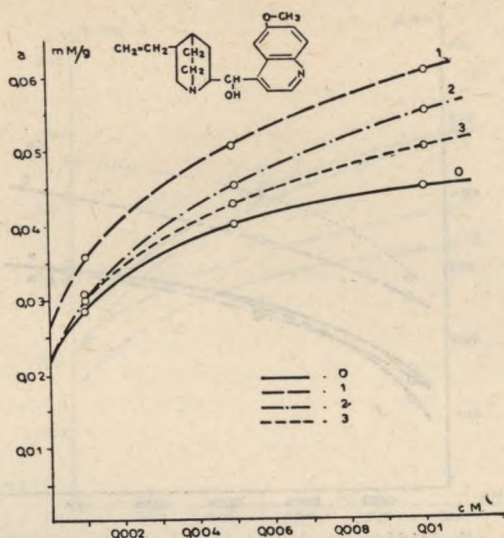


Ryc. 3. Adsorpcja narkotyne (N); oznaczenia patrz ryc. 1

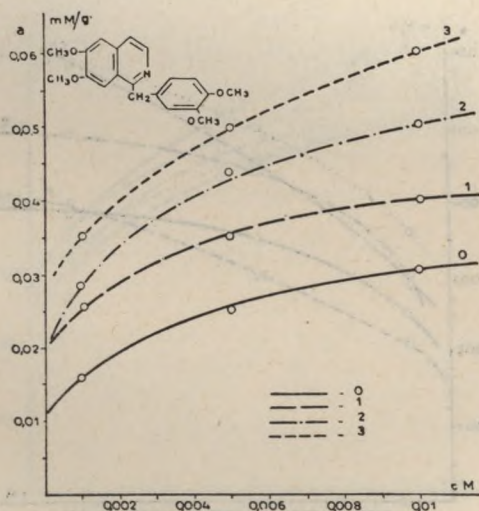
przypadku jest większa niż na żelu kontrolnym. Wzrost adsorpcji na żelu aktywowanym przedstawia odcinek rzędnych, zawarty między izotermami żelu kontrolnego i aktywowanego. Zwiększenie adsorpcji, jakie zachodzi z roztworów o stężeniu 0,01 M, przedstawiono liczbowo jako zdolność adsorpcji w tab. 2 i jako względną zdolność adsorpcji w tab. 3. Na ryc. 1—3 przedstawiono równocześnie adsorpcję na żelach aktywowanych w obecności innych alkaloidów. Z ryc. 1 wynika, że adsorpcja cynchoniny jest większa na żelu aktywowanym cynchoniną, ale równocześnie jest także znaczna dla żeli aktywowanych berberyną i narkotyną. Zupełnie analogicznie adsorbuje się narkotyne (ryc. 3), a mianowicie najsilniej na żelu aktywowanym narkotyną, słabiej na żelach aktywowanych cynchoniną i berberyną.

Na podstawie tych wyników można stwierdzić, że żel aktywowany wobec jednej substancji wykazuje również wzmożoną adsorpcję innych substancji o podobnym charakterze. W przypadku żelu aktywowanego berberyną (ryc. 2) widzimy natomiast, że największą adsorpcję berberyny uzyskuje się dla żelu aktywowanego cynchoniną; w mniejszym stopniu berberyna adsorbuje się na żelach aktywowanych berberyną i narkotyną.

Porównując budowę badanych alkaloidów widzimy podobieństwo w strukturze cząsteczki cynchoniny i chininy oraz narkotyne i papaweryny. Berberyna zaś mimo odmiennej struktury adsorbuje się lepiej na żelu aktywowanym cynchoniną aniżeli berberyną (ryc. 2). W związku



Ryc. 4. Adsorpcja chininy (Ch); oznaczenia patrz ryc. 1

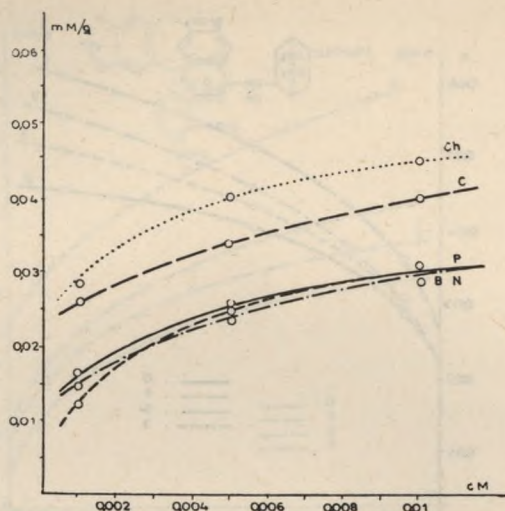


Ryc. 5. Adsorpcja papaweryny (P); oznaczenia patrz ryc. 1

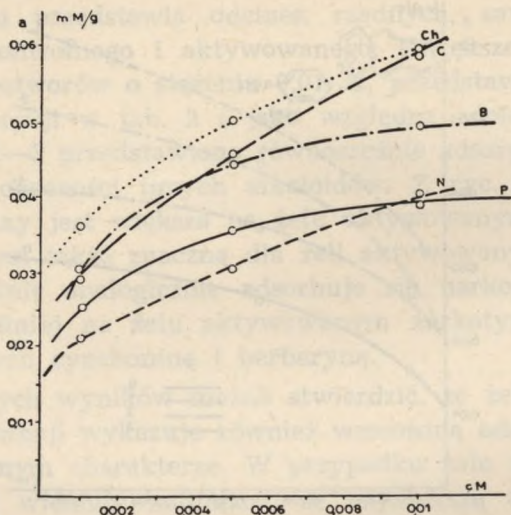
z tym stwierdzeniem przeprowadzono jeszcze adsorpcję chininy i papaweryny na żelach 0, 1, 2 i 3. Wyniki przedstawiono na ryc. 4 i 5.

Z ryc. 4 wynika, że największa adsorpcja chininy zachodzi na żelu aktywowanym cynchoniną, co należy tłumaczyć podobieństwem w strukturze cząsteczki.





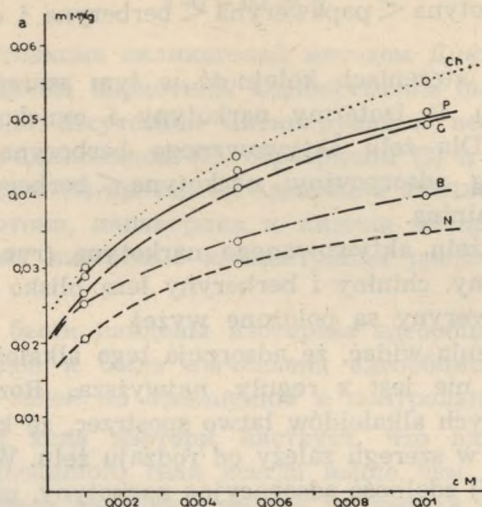
Ryc. 6. Adsorpcja alkaloidów na kontrolnym silica-gelu (O); C — cynchonina, Ch — chinina, B — berberyna, N — narkotyna, P — papaweryna



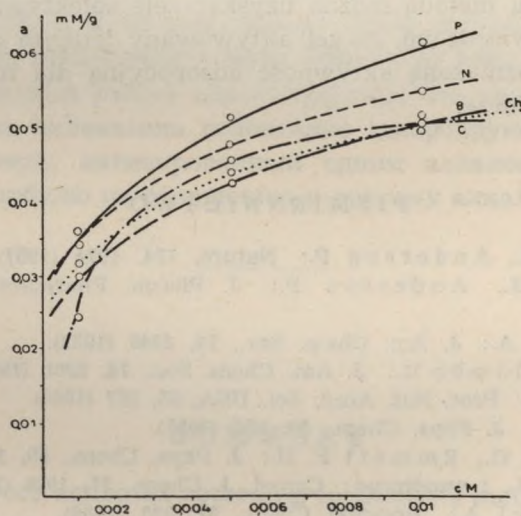
Ryc. 7. Adsorpcja alkaloidów na silica-gelu aktywowanym cynchoniną (1); oznaczenia patrz ryc. 6

W przypadku papaweryny stwierdzamy analogiczne zjawisko (ryc. 5), a mianowicie papaweryny, której budowa zbliżona jest do narkotyny adsorbuje się najsilniej na żelu aktywowanym narkotyną. Na żelach 1 i 2 adsorbuje się w mniejszym stopniu. Silniejszą adsorpcję chininy





Ryc. 8. Adsorpcja alkaloidów na silica-gelu aktywowanym berberyną (2);  
oznaczenia patrz ryc. 6



Ryc. 9. Adsorpcja alkaloidów na silica-gelu aktywowanym narkotyną (3);  
oznaczenia patrz ryc. 6

i cynchoniny na elektroujemnym żelu, jakim jest silica-gel można by tłumaczyć ich silniejszą zasadowością ( $K_1$ -chininy  $= 2,2 \cdot 10^{-7}$  i  $K_2 = 3,3 \cdot 10^{-10}$ ;  $K_1$ -cynchoniny  $= 1,4 \cdot 10^{-6}$  i  $K_2 = 1,1 \cdot 10^{-10}$ ).

W przypadku adsorpcji na żelu aktywowanym cynchoniną (ryc. 7) z roztworów o małych stężeniach można wyróżnić następujący szereg

adsorpcyjny: narkotyna < papaweryna < berberyna i cynchonina < chinina.

Przy wyższych stężeniach kolejność w tym szeregu ulega zmianie ze względu na to, iż izotermy narkotyny i cynchoniny przebiegają bardziej stromo. Dla żelu aktywowanego berberyną (ryc. 8) mamy następujący szereg adsorpcyjny: narkotyna < berberyna < cynchonina i papaweryna < chinina.

W przypadku żelu aktywowanego narkotyną (ryc. 9) widzimy, że izotermy cynchoniny, chininy i berberyny leżą blisko siebie, natomiast narkotyny i papaweryny są położone wyżej.

Z tego zestawienia widać, że adsorpcja tego alkaloidu, na który żel był aktywowany, nie jest z reguły najwyższa. Rozpatrując szeregi adsorpcyjne badanych alkaloidów łatwo spostrzec, że kolejność poszczególnych związków w szeregu zależy od rodzaju żelu. W przypadku żelu kontrolnego (ryc. 6) zdolność adsorpcyjna narkotyny, papaweryny i berberyny jest prawie że bliska, a w przypadku żelu aktywowanego narkotyną izotermy dla cynchoniny, berberyny i chininy stanowią blisko położoną grupę krzywych.

A więc opisaną metodą można uzyskać żele selektywnie adsorbujące alkaloidy oraz stwierdzono, że żel aktywowany jednym alkaloidem wykazuje również wzmożoną aktywność adsorpcyjną dla innego alkaloidu o podobnej strukturze.

#### PIŚMIENNICTWO

1. Beckett A. H., Anderson P.: *Nature*, **174**, 1074 (1957).
2. Beckett A. H., Anderson P.: *J. Pharm. Pharmacol.* **12** Suppl. **228** (1960).
3. Bernhard S. A.: *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4946 (1952).
4. Curti R., Colombo U.: *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3961 (1952).
5. Dickey F. H.: *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **35**, 227 (1940).
6. Dickey F. H.: *J. Phys. Chem.*, **59**, 695 (1955).
7. Haldeman R. G., Emmett P. H.: *J. Phys. Chem.*, **59**, 1039 (1955).
8. Morrison J. L. i współprac.: *Canad. J. Chem.*, **37**, 1986 (1959).
9. Waksmundzki A.: *Roczniki Chem.*, **32**, 323 (1958).
10. Waksmundzki A. i współprac.: *Przem. Chem.*, **40**, 387 (1961).
11. Waksmundzki A. i współprac.: *Przem. Chem.*, **40**, 432 (1961).
12. Waksmundzki A. i współprac.: *Przem. Chem.*, **40**, 527 (1961).
13. Waksmundzki A. i współprac.: *Przem. Chem.*, **40**, 565 (1961).
14. Waksmundzki A. i współprac.: *Przem. Chem.*, **41**, 129 (1962).



## РЕЗЮМЕ

Проведена активация силикагелей методом Дикей в присутствии цинхонина, берберина, наркотина. Одновременно был осажден контрольный гель при отсутствии активирующих веществ. На гелях активированных: цинхонином (1), берберинном (2) и наркотином (3) и на контрольном геле (0) проведена адсорбция алкалоидов: цинхонина, берберина, наркотина, папаверина и хинина методом фронтального анализа, применяя известные концентрации растворов солей алкалоидов.

Таким путём были найдены изотермы адсорбции для вышеуказанных алкалоидов и была вычислена адсорбционная способность активированных гелей по отношению к контрольному гелю.

Из сравнения хода изотерм явствует, что адсорбционная способность активированного геля всегда выше чем контрольного. На активном адсорбенте возникает также усиленная адсорбция других алкалоидов хотя гель не был ими активирован.

Рассматривая изотермы адсорбции (рис. 6—9) исследованных алкалоидов можно составить адсорбионный ряд соответствующий каждому из гелей (0, 1, 2, 3) при определённой концентрации. Очередность отдельных соединений в ряде зависит от типа геля.

В представленной работе констатируется, что указанным методом можно получить силикагели селективно адсорбирующие алкалоиды, а также что гель, активированный одним алкалоидом, проявляет усиленную адсорбцию по отношению к другому алкалоиду со сходной структурой.

## SUMMARY

Silica-gels were activated according to Dickey's method, with respect to three alkaloids: cinchonine, berberine and narcotine. Parallely, a reference gel was prepared in the absence of the activating substances. The adsorption of cinchonine, berberine, narcotine, papaverine, and quinine from their aqueous solutions of known concentration was then determined by the frontal method, for the reference gel (0) and for the gels activated with cinchonine (1), berberine (2) and narcotine (3). In this way the adsorption isotherms of the alkaloids were determined, which permitted to calculate the adsorption ability and the relative

adsorption ability of the activated gels with respect to the reference gel. It can be seen from the isotherms that the activated gels always possess higher adsorption abilities than the reference gel. Activated gels adsorb also more strongly other alkaloids, to which the gel was not activated. Comparison of the adsorption isotherms of the alkaloids under study for the different gels (0, 1, 2, 3) (Fig. 6—9) permits to arrange the compounds in the order of their increasing adsorption abilities for each gel (at a given concentration). The sequence of the compounds depends upon the kind of the gel.

The main conclusion of the present work is that by Dickey's method gels can be obtained which adsorb alkaloids selectively and that a gel activated with one alkaloid adsorbs also more strongly other alkaloids of similar structure.