



槲皮素和芦丁的热分解动力学研究

王玲玲, 张黎明, 刘莹
(天津科技大学生物工程学院, 天津 300457)

摘要: 采用热重法 (TG) 测定了槲皮素和芦丁的 TG-DTG 曲线. 结果表明: 槲皮素的 DTG 曲线有一个明显的失重峰, 峰顶温度为 349℃, 失重率为 33.32%. 芦丁的 DTG 曲线有三个失重峰, 在 278℃ 的失重峰最为明显, 失重率为 29.71%. 用 TG-DTG 法对两者在非等温条件下进行热分解动力学研究, 把从 TG-DTG 曲线中取得的数据和 30 个不同的方程采用 Achar 微分法和 Madhusudanan-Krishnan-Ninan (MKN) 积分法对其进行非等温分解动力学研究, 得到动力学参数 (表观化学能 E 和频率因子 A) 和分解动力学机理及方程. 得出结论: 槲皮素和芦丁动力学方程均为 $da/dt = A \exp(-E/RT)^{3/2} (1-\alpha)^{4/3} [1/(1-\alpha)^{1/3}-1]^{-1}$, 其分解机理符合三维扩散机理 Three-dimensional, 3D. 二者的表观化学能分别为 93.63 和 107.86 kJ·mol⁻¹, ln A 分别是 25.80 和 39.57 s⁻¹.

关键词: 槲皮素; 芦丁; 热重法; 非等温动力学

中图分类号: TQ 351.2

文献标识码: A

文章编号: 1672-6510 (2008) 02-0024-05

Decomposition Kinetics of Quercetin and Rutin Flavonoids

WANG Ling-ling, ZHANG Li-ming, LIU Ying

(College of Biotechnology, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: The thermal behaviors of quercetin and rutin and their decomposition kinetics have been investigated under non-isothermal conditions by means of thermogravimetry (TG). The thermal characteristics have been determined using the TG-DTG curves. The top decomposition temperatures of the two compounds are 349℃ and 278℃. The mass losses of them are 33.32% and 29.71%, respectively. The non-isothermal kinetics of the samples was studied by use of non-isothermal TG and DTG curves. The non-isothermal kinetics data were analyzed by means of Achar differential method and Madhusudanan-Krishnan-Ninan (MKN) integral method. The possible reaction mechanisms have been investigated by comparing the kinetics parameters. The both of kinetic equations for the quercetin and rutin can be expressed as $da/dt = A \exp(-E/RT)^{3/2} (1-\alpha)^{4/3} [1/(1-\alpha)^{1/3}-1]^{-1}$. The activation energy E of the two flavonoids are 93.63 and 107.86 kJ mol⁻¹ individually. Their ln A are 25.80 and 39.57 s⁻¹, respectively.

Keywords: quercetin; rutin; thermogravimetry (TG); non-isothermal kinetics

黄酮类化合物 (Flavonoids) 是植物经光合作用产生的一大类化合物, 其结构母核是以 C₆-C₃-C₆ 为骨架的 2-苯基色原酮^[1]. 在自然界中, 黄酮类化合物主要以两种形式存在, 一种是游离的苷元, 另一种是与糖等结合形成的苷. 槲皮素即芸香苷苷元, 化学名称为 3, 3', 4', 5, 7-五羟基黄酮, 异名为槲皮黄素、栎精. 槲皮素 (Quercetin) 及其衍生物是自然界分布最广的类黄酮化合物^[2]. 芦丁, 又称芸香苷, 是由槲皮

素 C₃ 位上的羟基和芸香糖 (-Glu-Rha) 结合而形成的双糖苷, 是一种重要的黄酮苷类化合物. 现代药理研究已经证实, 槲皮素和芦丁两种黄酮类成分均具有多种药理作用^[3].

近年来, 热分析技术已经在药物分析领域里有了广泛的应用, 如对传统中药活性成分的理化性质的研究, 药物的质量控制等^[4,5]. 对一些药物的热力学特性及热分解动力学的分析也有过报道^[6,7], 但很少有学

收稿日期: 2007-09-24; 修回日期: 2007-12-03

作者简介: 王玲玲 (1981—), 女, 吉林人, 硕士研究生; 通讯作者: 张黎明, 副教授, zhanglmd@yahoo.com.cn.

者开展槲皮素和芦丁的热分解动力学的研究. 因此, 本文旨在探索槲皮素和芦丁的热力学特征并得到二者相应的动力学参数, 利用热重分析仪研究二者的热解过程, 应用 Achar 微分法和 Madhusudanan-Krishnan-Ninan (MKN) 积分法, 分析得到热分解动力学参数和非等温动力学的的数据, 为进一步研究二者的热力学性质提供一定的基础参数和理论指导.

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

材料: 槲皮素和芦丁标准品均购于中国药品生物制品检定所. 仪器: 美国 Perkin-Elmer 公司 Pyris/Diamond TG/DTA 型热重-差热分析仪.

1.2 热分析实验

热重分析实验条件: 温度 25~800 °C; 升温速度 10 °C·min⁻¹; N₂ 气氛, 流速 150 mL·min⁻¹. 样品用量约 5 mg, 置铂坩埚中, 加盖.

2 结果与分析

2.1 槲皮素与芦丁的热分解行为

槲皮素的热分解曲线如图 1 所示. 热分解反应过程中出现一个明显的失重峰, 峰顶温度为 349 °C. 将槲皮素的热分解反应分为三个阶段: 首先, 在 25~259 °C, TG 曲线平稳, 无明显的失重平台, DTG 曲线也很平直. 随后, 在 259~391 °C, 槲皮素熔融并分解, TG 曲线呈现出一个陡峭热分解失重台阶, 失重率为 33.32%, DTG 曲线出现尖锐热分解强峰. 第三阶段的失重发生在 392~800 °C, TG 曲线无显著的失重平台, 但是进行着缓慢的失重, 失重率为 30.96%. 热分解的总失重率为 64.28%.

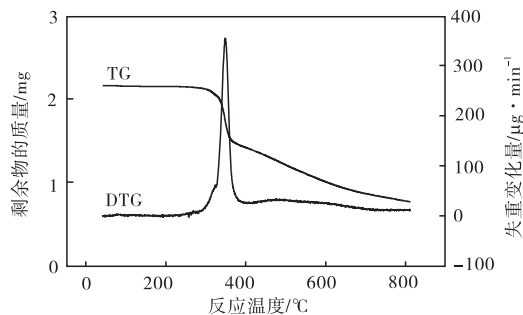


图 1 槲皮素的 TG-DTG 曲线
Fig. 1 TG-DTG curves of quercetin

芦丁的热分解曲线如图 2 所示. 热分解反应过程中出现三个失重峰, 峰顶温度分别为 51 °C、278 °C

和 364 °C. 将芦丁的热分解反应分为四个阶段: 首先, 在 25~134 °C, TG 曲线呈现脱失结晶水的失重台阶, 失重率为 7.74%, DTG 曲线出现脱失结晶水的失重峰. 随后, 在 134~333 °C, 芦丁熔融同时分解, TG 曲线呈现一个陡峭热分解失重台阶, 失重率为 29.71%, DTG 曲线出现尖锐热分解强峰. 第三阶段的失重发生在 333 °C~498 °C, 失重率为 16.29%, 对应 DTG 曲线出现一个较缓的失重峰. 最后, 在 498~800 °C, 样品逐步缓慢失重, 失重率为 14.55%. 热分解的总失重率为 68.29%. 通过以上谱图分析可知, 槲皮素分子和芦丁分子的热反应特征有所区别, 这主要与芦丁结构中 C₃ 位被糖基化有关, 芸香糖基的存在使得芦丁热分解反应温度降低, 热稳定性下降.

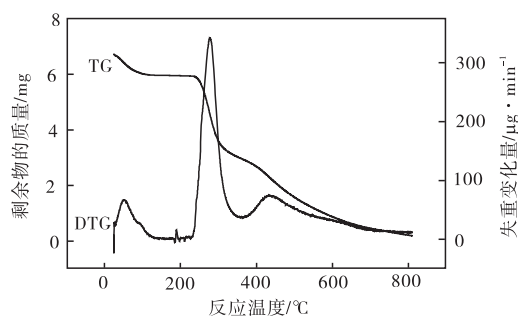


图 2 芦丁的 TG-DTG 曲线
Fig. 2 TG-DTG curves of rutin

2.2 非等温动力学

按文献[8], 对槲皮素和芦丁的 TG-DTG 曲线进行非等温动力学处理, 求得基础热数据, 用 Archar 微分法和 Madhusudanan-Krishnan-Ninan (MKN) 积分法对所得数据进行拟合, 求得不同机理的动力学数据 E 、 $\ln A$ 、相关系数 r 以及动力学补偿方程. 微分方程和积分方程如下:

$$\ln \left[\frac{d\alpha/dt}{f(\alpha)} \right] = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (1)$$

$$\text{式中: } \frac{d\alpha}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT}$$

$$\ln \left[\frac{g(\alpha)}{T^{1.9215}} \right] = \ln A - \frac{E}{\beta T} + 3.7721 - 1.9215 \ln E - 0.12039 \frac{E}{T} \quad (2)$$

其中: α 是转化量; $d\alpha/dt$ 是转化率; T 是绝对温度; A 是指前因子; R 为气体常数; E 指表观化学能; β 为线性升温速率. $f(\alpha)$ 和 $g(\alpha)$ 分别为微分和积分反应机理函数. 槲皮素和芦丁的所有的线性拟合工作用自编的 C 语言程序处理.

对槲皮素和芦丁热分解反应进行非等温动力学处理,求得基础数据 $t, \alpha, da/dt$, 结果见表 1. 用上述微分法和积分法对所得数据进行拟合,求得不同机理的动力学数据 $E, \ln A$ 以及相关系数 r , 结果见表 2.

比较积分法和微分法求得的 E 值和 $\ln A$ 值,发现对于槲皮素的热分解反应符合文献^[9]给出的 30 个方程式中的第 6 个方程式,两种方法求得的 E 值相近,同时 $\ln A$ 值也接近. 说明分解机理符合三维扩散 (3D) 机理. 其动力学方程符合 Zhuralev, Lesokin and Tempelman 方程, 可表示为

$$da/dt=A \exp(-E/RT)^{3/2} (1-\alpha)^{4/3} [1/(1-\alpha)^{1/3}-1]^{-1}.$$

表 1 槲皮素热分解动力学基础数据

Tab.1 Basic data for quercetin, determined by TG and DTG

序号	$t/^\circ\text{C}$	$\alpha/\%$	da/dt
1	243.03	0.05	4.91×10^{-5}
2	258.36	0.43	6.73×10^{-5}
3	273.81	1.47	1.30×10^{-4}
4	288.34	2.53	1.64×10^{-4}
5	303.09	4.69	3.92×10^{-3}
6	318.73	10.29	8.64×10^{-4}
7	331.00	17.25	1.48×10^{-3}
8	350.80	62.31	5.93×10^{-3}
9	365.90	88.69	1.19×10^{-3}
10	380.71	94.73	5.63×10^{-4}
11	395.82	98.80	4.52×10^{-4}

表 2 槲皮素热分解动力学参数

Tab. 2 Kinetic parameters for the thermal decomposition data of quercetin

序号	积分法			微分法		
	$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\ln A/\text{s}^{-1}$	r	$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\ln A/\text{s}^{-1}$	r
1	73.14	18.79	0.984 8	56.40	12.27	0.934 5
2	76.53	19.64	0.988 0	63.36	14.65	0.963 5
3	78.09	18.85	0.989 2	66.78	14.64	0.973 7
4	81.40	20.35	0.991 0	73.03	17.39	0.984 3
5	70.21	15.24	0.982 0	52.19	8.19	0.916 4
6	93.90	25.98	0.989 7	91.77	25.62	0.984 5
7	40.97	8.79	0.990 9	36.01	7.32	0.949 4
8	25.61	3.13	0.989 7	20.65	1.73	0.859 7
9	17.93	0.18	0.988 2	12.97	-1.16	0.718 7
10	10.24	-2.97	0.984 0	5.28	-4.15	0.379 4
11	6.40	-4.74	0.976 9	1.44	-5.74	0.109 6
12	36.94	6.22	0.988 1	26.64	2.51	0.893 3
13	38.14	6.37	0.989 6	29.76	3.48	0.923 1
14	34.01	5.53	0.981 9	17.27	-0.91	0.685 4
15	14.44	-1.57	0.973 3	-2.30	-7.85	0.130 8
16	7.92	-4.25	0.958 5	-8.82	-10.34	0.455 3
17	4.66	-5.82	0.930 5	-12.08	-11.67	0.575 2
18	52.76	14.20	0.973 1	54.76	15.54	0.936 1
19	4.25	-4.92	0.498 9	45.39	10.74	0.949 9
20	87.06	25.10	0.991 9	82.11	23.57	0.988 5
21	133.16	41.09	0.992 2	128.20	39.53	0.992 9
22	179.25	56.94	0.992 3	174.29	55.38	0.993 8
23	67.66	21.67	0.937 3	73.51	24.47	0.906 0
24	38.79	6.39	0.990 1	31.33	3.87	0.933 0
25	16.51	-1.07	0.985 6	8.13	-3.83	0.531 8
26	15.91	-1.17	0.983 1	5.61	-4.73	0.380 3
27	30.17	4.40	0.967 8	-1.48	-8.45	0.660 3
28	27.67	3.60	0.954 1	-20.23	-16.27	0.399 6
29	25.85	3.00	0.941 2	-38.97	-24.21	0.535 7
30	53.58	12.23	0.983 9	36.83	5.74	0.881 6

芦丁热分解反应进行非等温动力学处理,热分解过程在 220~323 °C. 因为所有数据的求得都是应用相同的处理方法,所以相关芦丁的数据在此省略. 芦丁的动力学方程式与槲皮素的相同.

根据动力学补偿效应表达式, $\ln A=aE+b$ (其中

a, b 为补偿参数), 以 $\ln A$ 对 E 用最小二乘法分别对槲皮素和芦丁的动力学参数数据进行线性拟合,求得补偿参数 a, b 和相关系数 r , 由此得出二者热分解反应动力学补偿效应表达式, 见表 3.

(下转第 46 页)