



UDC 547.972 + 544.723

REFLECTANCE AND COLORIMETRIC CHARACTERISTICS OF METALLOCOMPLEXES OF FLAVONOIDS FROM CANADIAN GOLDENROD

Volodymyr S. Fedenko

Oles Honchar Dnipro National University, 72, Gagarin Ave., Dnipro 49010, Ukraine
 Received 3 November 2023; accepted 26 December 2023; available online 25 April 2024

Abstract

The results of solid-phase analysis of complexes of flavonoids with Ca(II) and Al(III), which were obtained from the aqueous extract of the inflorescences of the canadian goldenrod, are presented. The methods of reflectance spectroscopy in the visible range and colorimetry (CIE XYZ, CIE L*a*b* systems) were used to characterize the preparations. A bathochromic shift of the long-wave band in the reflectance spectra of the complexes relative to unassociated flavonoids was revealed, which is associated with an increase in the degree of conjugation in the chromophore system as a result of binding with metal ions. The criteria of differential spectrophotometry and colorimetry are proposed to confirm the differences between the complexes of flavonoids with Ca(II) and Al(III). The obtained results confirm the prospect of expanding the raw material base for obtaining biologically active metal complexes of flavonoids, improve the methodological basis of non-destructive analysis of dyes such as aluminum lakes, and can also be used in the development of biohybrid materials.

Keywords: flavonoids; calcium and aluminum ions; metal complexes; dye; reflectance spectra; colorimetry

ВІДБИВАЛЬНІ ТА КОЛОРИМЕТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТАЛОКОМПЛЕКСІВ ФЛАВОНОЇДІВ ЗОЛОТУШНИКА КАНАДСЬКОГО

Володимир С. Феденко

Дніпровський національний університет імені Олесь Гончара, просп. Гагаріна, 72, Дніпро, 49010, Україна

Анотація

Представлено результати твердофазного аналізу комплексів флавоноїдів із Ca(II) і Al(III), які отримані із водного екстракту суцвіть золотушника канадського. Для характеристики препаратів використовували методи спектроскопії відбиття у видимому діапазоні та колориметрії (системи CIE XYZ, CIE L*a*b*). Виявлено bathochromic зміщення довгохвильової смуги у спектрах відбиття комплексів відносно неасоційованих флавоноїдів, що пов'язано з підвищенням ступеню спряження у хромофорній системі унаслідок зв'язування з іонами металу. Запропоновано критерії диференційної спектрофотометрії та колориметрії для підтвердження відмінностей між комплексами флавоноїдів із Ca(II) і Al(III). Отримані результати підтверджують перспективу розширення сировинної бази для отримання біологічно активних металокомплексів флавоноїдів, удосконалюють методичну базу неруйнівного аналізу барвників типу алюмінієвих лаків, а також можуть бути використані у розробках для створення біогібридних матеріалів.

Ключові слова: флавоноїди; іони кальцію і алюмінію; металокомплекси; барвник; спектри відбиття; колориметрія.

*Corresponding author: e-mail: opticlab.fedenko@gmail.com

© 2024 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v32i1.262957

Вступ

Фенольні сполуки рослинного походження привертають підвищений інтерес у зв'язку із значним інноваційним потенціалом для використання за різним функціональним призначенням (фармакологічні препарати, харчові добавки, натуральні барвники, косметичні засоби, біоактивні пакувальні матеріали, нанокompозити) [1]. Серед різноманітних структурних груп рослинних фенолів особливо вирізняються флавоноїди із гетероциклічним фрагментом флавону [2]. Одним із найпоширених представників групи флавонолів (3-гідрокси флавонів) є кверцитин та його глікозиди [3], у тому числі рутин **1** (рис. 1) (3-рутинозид-5,7,3',4'-тетрагідрокси-флавоон), відомий також як вітамін Р, рутозид, кверцитин-3-О-рутинозид, софорин [4].

Важливим аспектом у процесі отримання рутину є пошук джерел відновлювальної рослинної сировини із підвищеним вмістом флавонолу [4]. Як сучасний тренд вирішення цієї проблеми, слід відзначити розширення сировинної бази за рахунок маловикористаних інвазивних (чужорідних) рослин, спонтанне поширення яких є загрозою для біорізноманіття [5]. На відміну від культурних рослин, дикорослі інвазивні види відрізняються стійкістю до несприятливих чинників середовища, що дозволяє їм продукувати значну біомасу, яка потребує утилізації або переробки у продукти із різним функціональним призначенням. Серед таких рослин слід відзначити золотушник канадський (*Solidago canadensis* L.), який віднесено до активних інвазивних видів у флорі України [6]. З точки зору біоекономіки, біомасу золотушника розглядають як перспективний рослинний ресурс для виробництва біопалива, метану, біоетанолу, клітковини, біовугілля, анодних матеріалів для натрієво-іонних батарей, нанокompозитів для видалення фосфатів із водного середовища [7–13]. Незважаючи на інвазивний статус, золотушник канадський віднесено до фармакопейних рослин, оскільки його препарати виявляють протизапальну, антимікробну, діуретичну, спазмолітичну дію, а також використовуються у разі захворювань сечового міхура і нирок, сечокам'яній хворобі [14]. Підтверджена також антифунгіцидна, антибактеріальна та антимутагенна активність екстрактів та ефірних олій, які отримані із різних частин цієї рослини [15].

Серед флавоноїдів золотушника переважає рутин [16; 17]. Так, за даними роботи [18] у складі флавоноїдів водного екстракту сировини золотушника встановлено наступні співвідношення глікозидів кверцетину: рутин **1** – 75 %, ізокверцитрин (ізокверцитин, 3-О-глюкозид кверцетину) **2** – 10 %, кверцитрин (3-рамнозид кверцетину) **3** – 15 % від загального вмісту фенольних сполук. З огляду на хімічну структуру сполук **1–3**, слід звернути увагу на наступні аспекти, які визначають потенційні напрями використання рослинної сировини золотушника. Перший аспект – наявність двох сайтів зв'язування (4-С=О і 5-ОН групи; пірокатехольні 3'-ОН і 4'-ОН групи) – обумовлює здатність цих флавоноїдів бути універсальними лігандами для різних іонів металів [19]. Така властивість створює основи для дизайну нових металокомплексних сполук із біологічною активністю різної спрямованості дії або підвищеним ефектом [20]. Так, для комплексу, який синтезовано шляхом взаємодії стандартного рутину і Ca(II), встановлено більш виражену антиоксидантну та гіполіпідемічну дію порівняно із вільним лігандом [21; 22]. Однак можливість отримання такого препарату із використанням рослинних екстрактів, які містять рутин, не підтверджена. Хелатуючу здатність флавоноїдів екстрактів золотушника використовують за іншими напрямками. Так, у результаті твердофазної хемосорбції із екстрактів на Al₂O₃ отримують біогібридний препарат [23], а із використанням TiO₂ – сенсibilізований барвником сонячний елемент [24]. Розроблено метод виділення натурального барвника шляхом преципітації флавоноїдів із екстрактів взаємодією із Fe(II) або Al(III) [18; 25]. На ефекті зв'язування флавоноїдів з іонами металів базується «зелений» синтез наночастинок [26], які можуть бути каталізаторами в реакціях гетероциклізації органічних сполук [27].

Інший аспект хімічної структури флавоноїдів **1–3** пов'язаний з їх світлопоглинальною здатністю, яка визначається однаковими хромоформними системами, оскільки ауксохромний ефект різних вуглеводних залишків має незначний вплив. Так, для рутину характерні дві смуги із максимумами за 258 та 362 нм, які віднесені відповідно до системи бензоїлу А-кільця (II смуга) та системи циннамоїлу В-кільця

(І смуга) (рис. 2) [22]. Наявність пігментів у водному екстракті золотушника обумовлює фарбувальні властивості [18], тому *Solidago*

canadensis віднесено до перспективних рослин за цим функціональним призначенням [28].

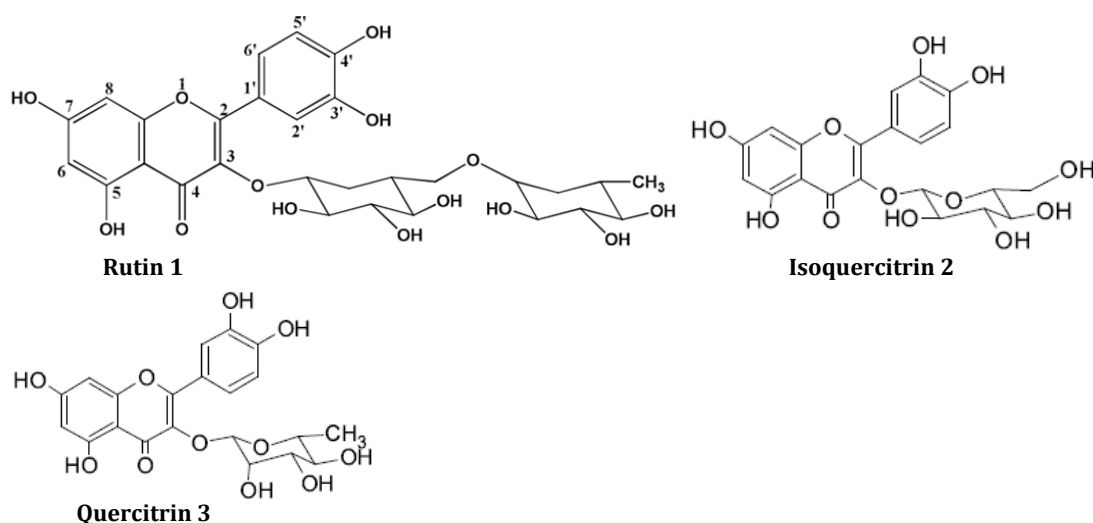


Fig. 1. Chemical structure of flavonoids in water extract of canadian goldenrod
Рис. 1. Хімічна структура флавоноїдів у водному екстракті золотушника канадського

Процедура отримання пігменту відповідає вимогам щодо натуральних барвників для текстильних матеріалів: доступність рослинної сировини, водна екстракція за підвищеної температури без використання хімічних реагентів та органічних розчинників [29]. У процесі осадження водорозчинного пігменту із екстракту на калій алюміній сульфат утворюється алюмінієвий лак, для якого характерна термічна стабільність та екологічно допустимий вміст Al [25]. Запропоновано також використання водного екстракту суцвіть золотушника як відновлювального агенту у фарбуванні текстильного матеріалу, функціоналізованого наночастинками срібла для надання антибактеріальних та УФ-протекторних властивостей [30].

Інтенсивний розвиток інноваційних підходів щодо використання відновлювальної сировини інвазивних рослин потребує розробки відповідних методів твердофазного аналізу продуктів переробки, які містять флавоноїди із модифікованою хромофорною системою внаслідок асоціації з іонами металів. Для вирішення цієї проблеми доцільно застосовувати твердофазну спектрофотометрію у видимому діапазоні, інформативність якої підтверджено на прикладі зв'язування флавоноїдного пігменту цианідин 3-глюкозиду з іонами металів у рослинних тканинах [31; 32], а також для препаративно виділених антоціанових металокомплексів [33].

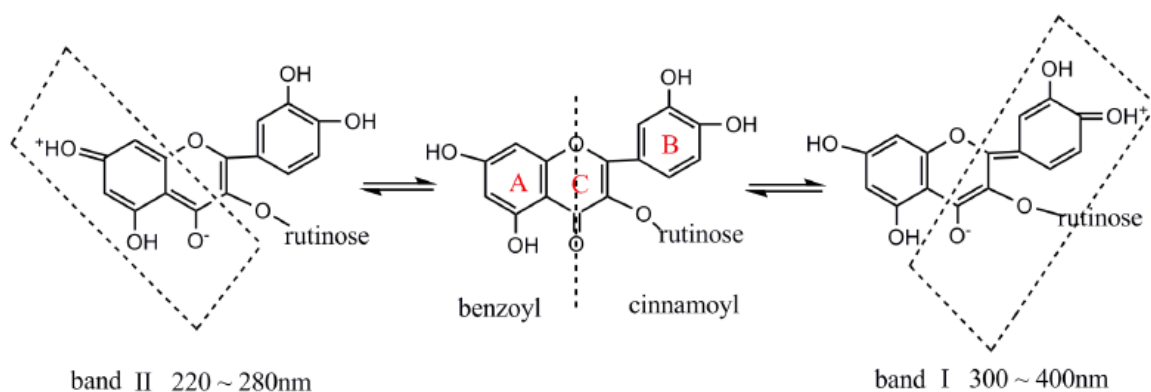


Fig. 2. Chromophore systems of rutin and division of absorption bands in UV-Vis spectrum [22]
Рис. 2. Хромофорні системи рутину і розподіл смуг поглинання в УФ-видимому спектрі [22]

Найвні літературні дані дозволяють висловити припущення щодо можливості отримання металокомплексів, які мають перспективу застосування у різних сферах, із використанням відновлювальної сировини інвазивних рослин золотушника, екобезпечного розчинника та проведення ідентифікації цих сполук за допомогою твердофазного аналізу.

Мета роботи – дослідити відбивальні та колориметричні характеристики металокомплексів Ca(II) і Al(III) із флавоноїдами, які отримано із сировини інвазивних рослин золотушника канадського для різного функціонального призначення.

Експериментальна частина

Спектри відбиття вимірювали на спектрофотометрі Спекорд М40, обладнаному інтегрованою фотометричною сферою та касетою для математичної обробки «Data Handling I», яка дозволяє проводити згладжування і диференціювання спектральних кривих із виключенням випадкових шумових піків [34]. У разі колориметричних вимірів використовували іншу касету для математичної обробки Color Measurement.

У роботі використовували оксид алюмінію нейтральний (II ступінь активності по Брокману) (Reanal), рутин (Chemapol).

Водну екстракцію із суцвіть золотушника канадського (*Solidago canadensis* L.) проводили 30 хв при 90 °С при співвідношенні наважки сирової маси (г) до об'єму екстрагенту (мл) – 1 : 10 згідно з рекомендаціями роботи [25].

Взаємодію флавоноїдів у рослинному екстракті з Ca(II) проводили за модифікованою методикою синтезу комплексу рутин-Са(II) [22]. До рослинного екстракту (20 мл) додавали 1М розчин ацетату натрію (до рН 7), 0.2 М розчин хлориду кальцію (8 мл) та витримували суміш на киплячій водяній бані 2 год. Осад відділяли фільтруванням, промивали водою, висушували. Вихід комплексу флавоноїдів із Ca(II) (Flav-Ca) – 5 мг/г сирової рослинної сировини.

Виділення комплексу флавоноїдів із Al(III) (Flav-Al) здійснювали згідно із рекомендаціями роботи [25] шляхом додавання до рослинного екстракту розчину сульфату алюмінію, доведення до рН 7 розчином NaOH, відділення осаду і

висушування. Вихід – 85 мг/г сирової рослинної сировини.

Аналогічні умови вимірювання відбивальних та колориметричних параметрів препаратів створювали за рахунок користування стандартним тримачем твердих зразків до спектрофотометру за умов повного покриття поверхні (діаметр 2 см). Препарати металокомплексів і стандартного рутину готували шляхом гомогенізації з Al₂O₃ (5 %-ва суміш). Інтенсивність спектрів відбиття у діапазоні 350–800 нм представляли в одиницях оптичної густини. Диференційний спектр обчислювали за різницею абсорбції ΔA при відповідній довжині хвилі у спектрах відбиття комплексів Flav-Ca і Flav-Al.

Координати кольору (X, Y, Z) та координати кольоровості (x, y) визначали в системі CIE XYZ. Домінуючу довжину хвилі λ_d та умовну чистоту кольорового тону P_e встановлювали графічним способом за координатами зразків у кольоровому просторі [34]. У колориметричній системі CIE $L^*a^*b^*$ визначали інтегральний коефіцієнт яскравості L^* та колориметричні коефіцієнти a^* (співвідношення зеленої і червоної складової кольору) і b^* (співвідношення синьої та жовтої складової кольору). Грунтуючись на значеннях колориметричних коефіцієнтів, обчислювали повну колірну відмінність ΔE^* між препаратами металокомплексів, а також розподіл цієї інтегральної величини на складові відмінності за яскравістю ΔL^* , кольоровістю ΔC^* та кольоровим тоном ΔH^* [34].

Похибка вимірювань спектральних параметрів не перевищувала 5 %. Статистичну обробку експериментальних даних проводили з 5 %-вим рівнем значущості.

Результати та їх обговорення

Для характеристики металокомплексів, які отримані із водного екстракту рослинної сировини, встановлено відбивальні та колориметричні характеристики. У спектрі відбиття комплексу флавоноїдів із Ca(II) (таблиця, рис. 3) спостерігались мінорний максимум за 366 нм та розширена інтенсивна смуга за 540 нм. Для порівняльної характеристики спектральної кривої використано співвідношення оптичної густини довгохвильового (A_d) та короткохвильового (A_k) максимумів.

Значення A_d/A_k у спектрі відбиття комплексу Flav-Ca склало 9.0.

Table

Spectral parameters of samples

Таблиця

Спектральні параметри препаратів		
Parameter	Flav-Ca	Flav-Al
λ_{\max} , nm (reflectance spectrum)	366, 540	365, 469
λ_d , nm	606.4	585.8
P_e , %	1.54	6.67
L^*	92.56	88.26
a^*	-12.79	-11.25
b^*	-78.53	-69.24

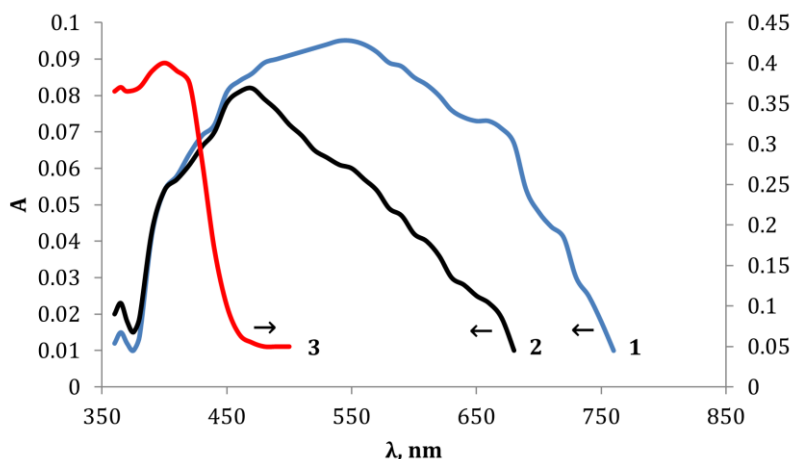


Fig. 3. Reflectance spectra of complexes Flav-Ca (1), Flav-Al (2), Rutin (3) (5 % mixture with Al_2O_3)
Рис. 3. Спектри відбиття комплексів Flav-Ca (1), Flav-Al (2), рутину (3) (5 %-ва суміш з Al_2O_3)

Для підтвердження змін, які відбулися внаслідок взаємодії флавоноїдів із $Ca(II)$, додатково досліджено спектр відбиття стандартного рутину, гомогенізованого у Al_2O_3 . Твердофазний аналіз препарату рутину виявив наявність двох співставних за інтенсивністю максимумів за 365 і 398 nm (рис. 3), близьких за положенням максимумів флавоноїдів (362, 395 nm) у спектрі відбиття вихідної сировини квіток золотушника згідно раніш отриманих нами даних [23]. Порівнюючи положення максимумів у спектрах відбиття, слід зазначити, що батохромне зміщення довгохвильової смуги комплексу Flav-Ca склало 142 nm відносно стандартного рутину та 145 nm відносно

флавоноїдів рослинної сировини. Цей факт слід пояснити змінами, які відбуваються у хромоформній системі ліганду внаслідок зв'язування з іонами металу, з урахуванням запропонованої хімічної структури комплексу рутин- Ca (рис. 4) [22]. Згідно структури комплексу у координації двох іонів $Ca(II)$ задіяні обидва сайти зв'язування рутину (4-C=O і 5-OH групи; пірокатехольні 3'-OH і 4'-OH групи), що призводить до утворення більш спряженої хромоформної системи. Слід також додати, що раніш було зафіксовано батохромне зміщення (4 nm) довгохвильового максимуму поглинання рутину в ході комплексоутворення із $Ca(II)$ у розчині метанолу [22].

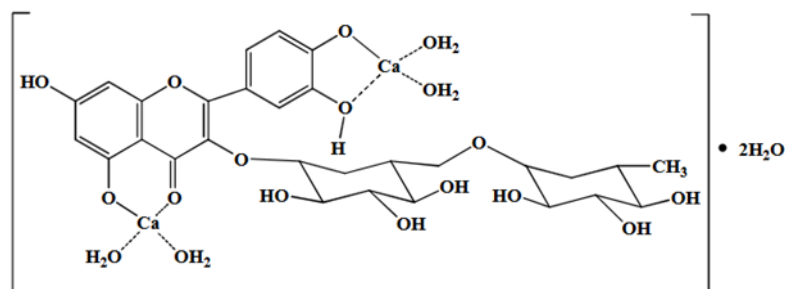


Fig. 4. The chemical structure of the rutin- $Ca(II)$ complex [22]
Рис. 4. Хімічна структура комплексу рутин- $Ca(II)$ [22]

Додаткові характеристики комплексу Flav-Ca отримано в результаті перетворення спектрального розподілу інтенсивності відбиття залежно від довжини хвилі в відповідні колориметричні параметри (таблиця). Наявність спряженої системи у структурі металокомплексу обумовило кольоровий стимул із значенням домінувальної довжини хвилі в діапазоні червоного кольору та специфічну сукупність колориметричних коефіцієнтів L^* , a^* , b^* .

Комплекс Flav-Al отримано за методом лакування шляхом осадження водорозчинного пігменту в екстракті за додавання солі алюмінію [25]. Функціональні групи молекули барвника зв'язують Al(III) за допомогою ковалентних і координаційних зв'язків, а за підвищення pH нерозчинний комплекс метал-барвник випадає в осад разом із твердим аморфним водним оксидом алюмінію, який стає субстратом. За такою процедурою отримують біогібридний матеріал, який називають лаком (lake pigment) [25]. Ідентифікація такого пігменту, який виділено із екстракту золотушника, раніш проведена із використанням спектроскопії поглинання після розчинення барвника у розчині оксалатної кислоти [36]. Разом з тим, для ідентифікації даного типу пігментів, які отримані із різних рослинних ресурсів, доцільно використовувати неруйнівні методи [37-42]. Тому нами для характеристики хромофорної системи флавоноїдів, яка модифікована внаслідок зв'язування з іоном металу, визначено відбивальні та колориметричні характеристики барвника, який отримано із водного екстракту золотушника.

У спектрі відбиття комплексу флавоноїдів із Al(III) (таблиця, рис. 3) аналогічно Flav-Ca спостерігались два максимуми, однак їх прояв мав деякі особливості. Якщо положення мінорного максимуму за 365 нм майже не змінювалось, то відносна інтенсивність, ступінь розширення і величина батохромного зміщення довгохвильової смуги за 469 нм, яка асоціюється з $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами цинамоїльної частини флавоноїдної структури, суттєво відрізнялись. Значення A_d/A_k у спектрі відбиття комплексу Flav-Al склало 4.0, а батохромне зміщення менш розширеного довгохвильового максимуму комплексу Flav-Al становило 71 нм відносно стандартного рутину та 74 нм відносно

максимуму флавоноїдів у спектрі відбиття квіток золотушника [23].

Для пояснення отриманих спектральних характеристик комплексу Flav-Al слід проаналізувати літературні дані щодо взаємодії Al(III) із рутином як репрезентативним флавонолом золотушника. Так, у розчині метанолу встановлено утворення комплексу рутин-Al(III) із молярним співвідношенням 2 : 3, що супроводжувалось батохромним зміщенням (20 нм) довгохвильового максимуму відносно неасоційованого ліганду в спектрі поглинання [35]. За даними роботи [43] при комплексоутворенні рутину з Al(III) у розчині 40% водного етанолу та у суспензії пірогенного Al_2O_3 відбувалось хелатування флавоноїду за рахунок 4-C=O і 5-OH груп з утворенням однотипної структури, яка обумовила батохромне зміщення аналітичного максимуму на 40 нм. Положення максимуму у спектрі відбиття адсорбату, який нами отримано у результаті хемосорбції флавоноїдів із водного екстракту золотушника на Al_2O_3 , становило 388 нм [23]. Подібний характер отриманих нами результатів для комплексу Flav-Al і відомих даних щодо хемосорбції флавоноїдів на Al_2O_3 [23, 43] дає підстави стверджувати, що при утворенні барвника із залученням гідроксиду алюмінію як субстрату зв'язування функціональних груп з Al(III) підвищує ступінь спряження у хромофорній системі флавоноїдів екстракту золотушника.

Встановлені відбивальні характеристики обумовили кольоровий стимул препарату Flav-Al за величиною λ_d у діапазоні жовтого кольору (таблиця) аналогічно іншим пігментам такого типу, які отримано шляхом преципітації флавоноїдів із водного екстракту різних рослинних ресурсів [40].

Враховуючи різні способи координації Ca(II) і Al(III) флавоноїдами в отриманих комплексах, представляло інтерес виявити спектральні критерії їхньої диференціації. У зв'язку з цим проведено порівняльний аналіз металокомплексів із використанням прийомів диференціальної спектрофотометрії та колориметрії.

У диференційному спектрі відбиття комплексів Flav-Ca порівняно Flav-Al (рис. 5) спостерігались мінорний максимум при 425 нм та інтенсивна смуга при 680 нм (значення A_d/A_k – 22.0). Отриманий диференційний спектр відобразив відмінності в

модифікувальному впливі Ca(II) і Al(III) на хромофорну систему флавоноїдів. Наявність вираженого довгохвильового максимуму в цьому спектрі може слугувати критерієм

утворення більш спряженої хромофорної системи для комплексу Flav-Ca порівняно Flav-Al.

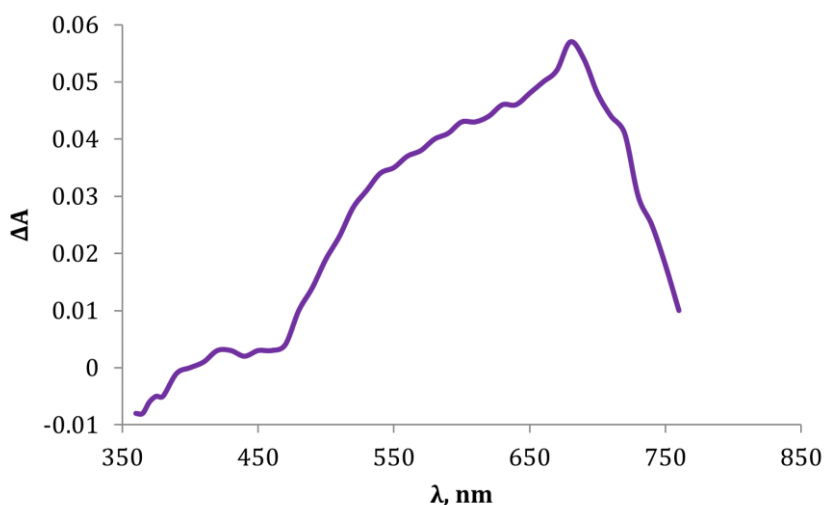


Fig. 5. Difference reflectance spectrum of complexes Flav-Ca vs Flav-Al (5 % mixture with Al₂O₃)
Рис. 5. Диференційний спектр відбиття комплексів Flav-Ca порівняно Flav-Al (5 % суміш з Al₂O₃)

Різний спектральний розподіл інтенсивності відбиття залежно від довжини хвилі обумовив колірні відмінності металокомплексів, що встановлено із використанням прийому диференційної колориметрії. Величина інтегральної колірної відмінності ΔE^* комплексу Flav-Ca порівняно із комплексом Flav-Al становила 10.36, що свідчило про суттєву різницю в кольорових характеристиках порівнюваних препаратів згідно з рекомендаціями [44]. Найсуттєвіший внесок в інтегральну величину ΔE^* відзначено для відмінності за кольоровістю ΔC^* , співставний – для відмінності за яскравістю ΔL^* , несуттєвий – для відмінності за

кольоровим тоном ΔH^* (рис. 4). Відмінність за кольоровістю ΔC^* порівнюваних металокомплексів формується за рахунок значної зміни положення довгохвильового максимуму в спектрі відбиття (рис. 3, рис. 5).

Аналізуючи отримані результати, слід відзначити встановлену можливість одержання комплексу флавоноїдів із Ca(II) на основі доступної рослинної сировини, враховуючи підтверджену раніш у [22] біологічну активність синтезованого хелату рутин-Ca. Така можливість вказує на перспективу розширення сировинної бази для отримання біологічно активних металокомплексів флавоноїдів [3; 4].

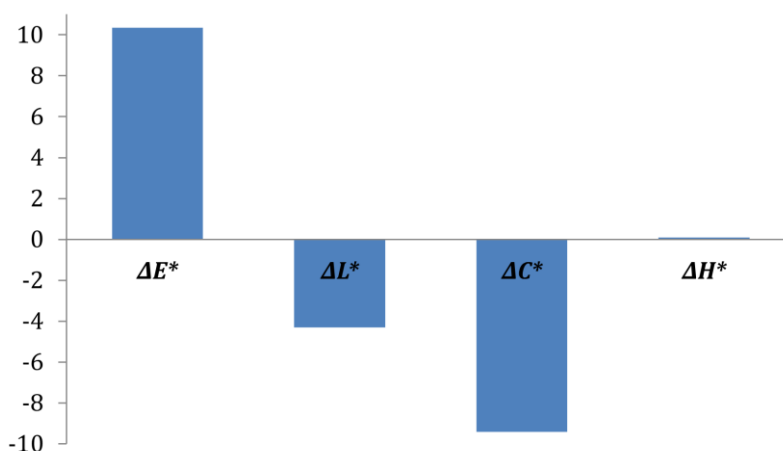


Fig. 6. Color differences of complexes Flav-Ca vs Flav-Al (5 % mixture with Al₂O₃)
Рис. 6. Колірні відмінності комплексів Flav-Ca порівняно Flav-Al (5 %-ва суміш з Al₂O₃)

Встановлені відбивальні та колориметричні характеристики розширюють набір діагностичних критеріїв для ідентифікації металокомплексів, які отримані із сировини золотушника для різного функціонального призначення. Запропонований прийом гомогенізації препаратів у дисперсійному середовищі оксиду алюмінію дозволяє мінімізувати кількість комплексів для твердофазного аналізу. Критерії диференційної спектрофотометрії та колориметрії дають можливість встановити відмінності між комплексами флавоноїдних лігандів із різними йонами металів. Сукупність використаних прийомів спектроскопії відбиття та колориметрії розширює методичну базу неруйнівного аналізу флавоноїдних пігментів типу алюмінієвих лаків поряд із іншими методами (Раманівська спектроскопія з поверхневим розсіюванням [39; 41], інфрачервона спектроскопія з перетворенням Фур'є, рентгенівська флуоресценція [37]). Цей аспект слід також розглядати у контексті сучасного тренду заміни синтетичних барвників на екологічно безпечні натуральні пігменти у процесі фарбування текстильних матеріалів та біорозкладаних полімерів [25]. Такі методичні підходи можуть бути також застосовані для різних варіантів аналізу металокомплексів флавоноїдів у твердій фазі: селективні колориметричні сенсори [45] композиції з твердим дисперсійним середовищем [46], біогібридні матеріали для стабілізації натуральних пігментів [47], сенсibilізовані барвниками сонячні елементи [24].

Інший аспект отриманих результатів пов'язаний із сучасним напрямом використання інвазивних рослин для фітореMediaції забруднених металами територій із наступною переробкою біосировини у продукти із різним функціональним призначенням [48]. Серед перспективних рослинних об'єктів, придатних для технологій фітореMediaції, розглядають і золотушник канадський [49]. Така можливість обумовлена наявністю у

рослин загальних механізмів толерантності, у тому числі метал-індукованого підвищення накопичення метаболітів із хелатуючими властивостями, таких як фенольні сполуки [50]. У разі використання золотушника для фітоменеджменту територій із поліелементним забрудненням така тенденція може бути спрямована на підвищення у біомасі рівня флавоноїдів, які поєднують хелатуючі та фарбувальні властивості. Тому, поряд із ефектом фітоекстракції металів, рослинна сировина може бути використана для отримання біологічно активних металокомплексів та натуральних барвників для текстильних матеріалів та пластмас. Важливим аспектом є можливість застосування поновлювальної сировини інвазивних рослин, екологічно безпечного розчинника, зменшення стадійності процесу за рахунок використання рослинного екстракту без попереднього розділення на індивідуальні сполуки, що відповідає принципам «зеленої» хімії.

Висновки

Використовуючи водний екстракт суцвіть золотушника канадського, отримано комплекси флавоноїдів із Ca(II) і Al(III). Встановлено відбивальні та колориметричні характеристики металокомплексів. Виявлено батохромне зміщення довгохвильової смуги у спектрах відбиття комплексів відносно неасоційованих флавоноїдів, що пов'язано з підвищенням ступеню спряження у хромофорній системі унаслідок зв'язування з йонами металу. Запропоновано критерії диференційної спектрофотометрії та колориметрії для підтвердження відмінностей між комплексами флавоноїдів із Ca(II) і Al(III). Отримані результати підтверджують перспективу розширення сировинної бази для отримання біологічно активних металокомплексів флавоноїдів, удосконалюють методичну базу неруйнівного аналізу барвників типу алюмінієвих лаків, а також можуть бути використані у розробках для створення біогібридних матеріалів.

References

- [1] de Araújo, F. F., de Paulo Farias, D., Neri-Numa, I. A., Pastore, G. M. (2021). Polyphenols and their applications: An approach in food chemistry and innovation potential. *Food Chem.*, 338, 127535. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127535>
- [2] Chen, S., Wang, X., Cheng, Y., Gao, H., Chen, X. (2023). A review of classification, biosynthesis, biological activities and potential applications of flavonoids. *Molecules*, 28(13), 4982. <https://doi.org/10.3390/molecules28134982>
- [3] Alizadeh, S. R., Ebrahimzadeh, M. A. (2022). O-Substituted quercetin derivatives: structural classification, drug design, development, and biological

- activities, a review. *J. Mol. Struct.*, 1254, 132392. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132392>
- [4] Tobar-Delgado, E., Mejía-España, D., Osorio-Mora, O., Serna-Cock, L. (2023). Rutin: family farming products' extraction sources, industrial applications and current trends in biological activity protection. *Molecules*, 28(15), 5864. <https://doi.org/10.3390/molecules28155864>
- [5] Lorenzo, P., Morais, M. C. (2023). Strategies for the management of aggressive invasive plant species. *Plants*, 12(13), 2482. <https://doi.org/10.3390/plants12132482>
- [6] Zavalova, L. V., Protopopova, V. V., Kucher, O. O., Ryff, L. E., Shevera, M. V. (2021). Plant invasions in Ukraine. *Environmental & Socio-economic Studies*, 9(4), 1–13. <https://doi.org/10.2478/environ-2021-0020>
- [7] Zihare, L., Blumberga, D. (2017). Insight into bioeconomy. *Solidago canadensis* as a valid resource. Brief review. *Energy Procedia*, 128, 275–280. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.09.074>
- [8] Havryliuk, O., Hovorukha, V., Bida, I., Gladka, G., Tymoshenko, A., Kyrylov, S., Mariychuk, R., Tashyrev, O. (2023). Anaerobic degradation of the invasive weed *Solidago canadensis* L. (goldenrod) and copper immobilization by a community of sulfate-reducing and methane-producing bacteria. *Plants*, 12(1), 198. <https://doi.org/10.3390/plants12010198>
- [9] Starešinič, M., Podgornik, B., Javoršek, D., Leskovšek, M., Možina, K. (2021). Fibers obtained from invasive alien plant species as a base material for paper production. *Forests*, 12(5), 527. <https://doi.org/10.3390/f12050527>
- [10] Wiatrowska, B. M., Wawro, A., Gieparda, W., Waliszewska, B. (2022). Bioethanol production potential and other biomass energy properties of invasive *Reynoutria*, *Solidago*, and *Spiraea* plants. *Forests*, 13(10), 1582. <https://doi.org/10.3390/f13101582>
- [11] Feng, Q., Wang, B., Chen, M., Wu, P., Lee, X., Xing, Y. (2021). Invasive plants as potential sustainable feedstocks for biochar production and multiple applications: A review. *Resour. Conserv. Recycl.*, 164, 105204. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105204>
- [12] Wei, H., Cheng, H., Yao, N., Li, G., Du, Z., Luo, R., Zheng, Z. (2023). Invasive alien plant biomass-derived hard carbon anode for sodium-ion batteries. *Chemosphere*, 343, 140220. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.140220>
- [13] Zong, E., Shen, Y., Yang, J., Liu, X., Song, P. (2023). Preparation and characterization of an invasive plant-derived biochar-supported nano-sized lanthanum composite and its application in phosphate capture from aqueous media. *ACS Omega*, 8(15), 14177–14189. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c00992>
- [14] Gontova, T. M., Rudenko, V. P., Gaponenko, V. P., Kozrya, S. A., Romanova, S. V. (2021). [Investigation of anatomical signs of canadian goldenrod herbs, introduced in Ukraine]. *Farmatsevtichnyi zhurnal*, 6, 94–104 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.32352/0367-3057.6.21.09>
- [15] Radušienė, J., Karpavičienė, B., Marksa, M., Ivanauskas, L., Raudonė, L. (2022). Distribution patterns of essential oil terpenes in native and invasive *Solidago* species and their comparative assessment. *Plants*, 11(9), 1159. <https://doi.org/10.3390/plants11091159>
- [16] Radusiene, J., Marska, M., Ivanauskas, L., Jakstas, V., Karpaviciene, B. (2015). Assessment of phenolic compound accumulation in two widespread goldenrods. *Ind. Crops Prod.*, 63, 158–166. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.10.015>
- [17] Zekič, J., Vovk, I., Glavnik, V. (2020). Extraction and analyses of flavonoids and phenolic acids from canadian goldenrod and giant goldenrod. *Forests*, 12(1), 40. <https://doi.org/10.3390/f12010040>
- [18] Leitner, P., Fitz-Binder, C., Mahmud-Ali, A., Bechtold, T. (2012). Production of a concentrated natural dye from Canadian Goldenrod (*Solidago canadensis*) extracts. *Dyes Pigm.*, 93(1-3), 1416–1421. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2011.10.008>
- [19] Fedenko, V. S., Landi, M., Shemet, S. A. (2022). Metallophenomics: a novel integrated approach to study complexation of plant phenolics with metal/metalloid ions. *Int. J. Mol. Sci.*, 23, 11370. <https://doi.org/10.3390/ijms231911370>
- [20] Kasprzak, M.M.; Erxleben, A.; Ochocki, J. (2015). Properties and applications of flavonoid metal complexes. *RSC Adv.*, 5, 45853–45877. <https://doi.org/10.1039/C5RA05069C>
- [21] Valencia, G. C., Rodriguez, J., Zanocco, A. L., Lemp, E. (2019). The microelement calcium enhances the reactivity of rutin towards singlet oxygen. *Afinidad*, 76(586), 111–116.
- [22] Zhang, J., Cui, C., Zhang, H., Wang, S., Liu, J., Zhai, G. (2016). Synthesis, characterization and antihyperlipidemic of rutin-calcium (II) complex. *Life Sci J*, 13, 13–21. <https://doi.org/10.7537/marslsj130816.03>
- [23] Fedenko, V. S. (2022). Chemisorption of flavonoids from canadian goldenrod on aluminum oxide. *J. Chem. Technol.*, 30(3), 340–348 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v30i3.262972>
- [24] Ferreira, B. C., Babu, R. S., da Conceição, L. R. B., da Cunha, H. O., Sampaio, D. M., Samyn, L. M., de Barros, A. L. F. (2022). Performance evaluation of DSSCs using naturally extracted dyes from petals of *Lantana repens* and *Solidago canadensis* flowers as light-harvesting units. *Ionics*, 28(11), 5233–5242. <https://doi.org/10.1007/s11581-022-04727-9>
- [25] Nguyen, H. L., Bechtold, T. (2021). Thermal stability of natural dye lakes from Canadian Goldenrod and onion peel as sustainable pigments. *J. Cleaner Prod.*, 315, 128195. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128195>
- [26] Elemike, E. E., Onwudiwe, D. C., Fayemi, O. E., Botha, T. L. (2019). Green synthesis and electrochemistry of Ag, Au, and Ag–Au bimetallic nanoparticles using golden rod (*Solidago canadensis*) leaf extract. *Appl. Phys. A*, 125, 1–12. <https://doi.org/10.1007/s00339-018-2348-0>
- [27] Poonam, P., Singh, R. (2021). Use of bimetallic nanoparticles in the synthesis of heterocyclic molecules. *Curr. Org. Chem.*, 25(3), 351–360. <https://doi.org/10.2174/1385272824999200409115018>
- [28] Guinot, P., Rogé, A., Gargadennec, A., Garcia, M., Dupont, D., Lecoœur, E., Candelier, L., Andary, C. (2006). Dyeing plants screening: an approach to combine past heritage and present development. *Color. Technol.*, 122(2), 93–101. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2006.00015.x>
- [29] Bechtold, T., Turcanu, A., Ganglberger, E., Geissler, S. (2003). Natural dyes in modern textile dyehouses—

- how to combine experiences of two centuries to meet the demands of the future? *J. Clean. Prod.*, 11(5), 499–509. [https://doi.org/10.1016/S0959-6526\(02\)00077-X](https://doi.org/10.1016/S0959-6526(02)00077-X)
- [30] Čuk, N., Šala, M., Gorjanc, M. (2021). Development of antibacterial and UV protective cotton fabrics using plant food waste and alien invasive plant extracts as reducing agents for the in-situ synthesis of silver nanoparticles. *Cellulose*, 28, 3215–3233. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-03715-y>
- [31] Fedenko, V. S. (2007). [Dose effect of cyanidin interaction with lead ions in roots of maize seedlings]. *Ukrains' ky Biokhimichni Zhurnal*, 79(2), 24–29 (in Ukrainian).
- [32] Fedenko, V. S. (2008). [Cyanidin as endogenous chelator of metal ions in maize seedling roots]. *Ukrains' ky Biokhimichni Zhurnal*, 80(1), 102–106 (in Ukrainian).
- [33] Fedenko, V. S. (2006). [Cyanidin complexation with metal ions]. *Ukrains' ky Biokhimichni Zhurnal*, 78(2), 149–152 (in Ukrainian).
- [34] Fedenko, V. S., Landi, M., Shemet, S. A. (2017). Detection of nickel in maize roots: A novel nondestructive approach by reflectance spectroscopy and colorimetric models. *Ecol. Indic.*, 82, 463–469. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2017.07.021>
- [35] De Souza, R. F., De Giovani, W. F. (2005). Synthesis, spectral and electrochemical properties of Al (III) and Zn (II) complexes with flavonoids. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 61(9), 1985–1990. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2004.07.029>
- [36] Mahmud-Ali, A., Fitz-Binder, C., Bechtold, T. (2012). Aluminium based dye lakes from plant extracts for textile coloration. *Dyes Pigm.*, 94(3), 533–540. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2012.03.003>
- [37] Clementi, C., Doherty, B., Gentili, P. L., Miliani, C., Romani, A., Brunetti, B. G., Sgamellotti, A. (2008). Vibrational and electronic properties of painting lakes. *Appl. Phys. A*, 92, 25–33. <https://doi.org/10.1007/s00339-008-4474-6>
- [38] Gulmini, M., Idone, A., Diana, E., Gastaldi, D., Vaudan, D., Aceto, M. (2013). Identification of dyestuffs in historical textiles: Strong and weak points of a non-invasive approach. *Dyes Pigm.*, 98(1), 136–145. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2013.02.010>
- [39] Garcia-Bucio, M. A., Maynez-Rojas, M. Á., Casanova-González, E., Cárcamo-Vega, J. J., Ruvalcaba-Sil, J. L., Mitrani, A. (2019). Raman and surface-enhanced Raman spectroscopy for the analysis of Mexican yellow dyestuff. *J. Raman Spectrosc.*, 50(10), 1546–1554. <https://doi.org/10.1002/jrs.5729>
- [40] García-Bucio, M. A., Casanova-González, E., Mitrani, A., Ruvalcaba-Sil, J. L., Maynez-Rojas, M. Á., Rangel-Chávez, I. (2022). Non-destructive and non-invasive methodology for the in situ identification of Mexican yellow lake pigments. *Microchem. J.*, 183, 107948. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107948>
- [41] Eisnor, M. M., McLeod, K. E. R., Bindsri, S., Svoboda, S. A., Wustholz, K. L., Brosseau, C. L. (2022). Electrochemical surface-enhanced Raman spectroscopy (EC-SERS): a tool for the identification of polyphenolic components in natural lake pigments. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 24(1), 347–356. <https://doi.org/10.1039/d1cp03301h>
- [42] Szadkowski, B., Kuśmierk, M., Śliwka-Kaszyńska, M., Marzec, A. (2022). Structure and stability characterization of natural lake pigments made from plant extracts and their potential application in polymer composites for packaging materials. *Materials*, 15(13), 4608. <https://doi.org/10.3390/ma15134608>
- [43] Barvinchenko, V. M., Lipkovskaya, N. O. (2020). [Sorption of natural flavonoids on the surface of pyrogenic aluminum oxide from water-ethanol solutions]. *Khim., Fiz. Tekhnol. Poverkhn. – Chem., Phys. Technol. Surf.*, 11(2), 190–200 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/hftp11.02.190>
- [44] Żbik, K., Onopiuk, A., Szpicer, A., Kurek, M. (2023). Comparison of the effects of extraction method and solvents on biological activities of phytochemicals from selected violet and blue pigmented flowers. *J. Food Meas. Charact.*, 1–9. <https://doi.org/10.1007/s11694-023-02158-2>
- [45] Nascimento, L. L. B. S., Mageste, A. B., Ferreira, G. M. D., da Rocha Patrício, P., de Souza Rezende, S., de Oliveira, J. E., Cardoso, M. D. G., Ferreira, G. M. D. (2023). Flavonoid-incorporated starch and poly (vinyl alcohol) film: sensitive and selective colorimetric sensor for copper identification and quantification in beverages and environmental samples. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 679, 132574. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.132574>
- [46] Colombo, M., Michels, L. R., Teixeira, H. F., Koester, L. S. (2022). Flavonoid delivery by solid dispersion: a systematic review. *Phytochem. Rev.*, 21, 783–808. <https://doi.org/10.1007/s11101-021-09763-3>
- [47] Li, S., Mu, B., Wang, X., Wang, A. (2021). Recent researches on natural pigments stabilized by clay minerals: A review. *Dyes Pigm.*, 190, 109322. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109322>
- [48] Perlein, A., Bert, V., Fernandes de Souza, M., Gaucher, R., Papin, A., Geuens, J., Wens, A., Meers, E. (2021). Phytomanagement of a trace element-contaminated site to produce a natural dye: first screening of an emerging biomass valorization chain. *Appl. Sci.*, 11(22), 10613. <https://doi.org/10.3390/app112210613>
- [49] Bielecka, A., Królak, E. (2019). *Solidago canadensis* as a bioaccumulator and phytoremediator of Pb and Zn. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 26(36), 36942–36951. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06690-x>
- [50] Fedenko, V. S., Shemet, S. A., Guidi, L., Landi, M. (2020). Metal/metalloid-induced accumulation of phenolic compounds in plants. In: M. Landi, S. A. Shemet, V. S. Fedenko (Eds.), *Metal toxicity in higher plants*. N.Y., USA: Nova Science Publishers.