



Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online).

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>

editorial e-mail: chem.dnu@gmail.com



UDC 547.587 + 543.4

METAL COMPLEXES OF PHENOLIC COMPOUNDS FROM PURPLE CONEFLOWER

Volodymyr S. Fedenko

Oles Honchar Dnipro National University, 72, Nauky Ave., Dnipro 49045, Ukraine

Received 14 November 2024; accepted 25 February 2024; available online 15 April 2025

Abstract

The results of the study of the ability of purple coneflower *Echinacea purpurea* (L.) Moench preparations to bind to Pb(II) and Cd(II) are presented. Complex formation involving the catechol site of phenolic compounds in extracts and herbal preparation was confirmed using the spectrophotometric method. The presence of a pronounced long-wavelength maximum in the difference absorption spectra confirmed the formation of a more conjugated chromophore system due to the coordination of metal ions. Complexes of phenolic compounds with Pb(II), Cd(II) and Pb(II)+Cd(II) were obtained using extracts of rhizomes with roots and aerial parts. The methods of reflectance spectroscopy in the visible range and colorimetry were used to characterize the preparations. The complex structure of the band with the presence of a longer-wavelength maximum in the solid phase compared to solutions is associated with the formation of a more conjugated chromophore system. This fact can be explained by the property of chicory acid (predominant component) to self-assemble into various supramolecular structures with the possibility of stacking interaction of catechol fragments. The established chelating ability expands the idea of the biological activity of echinacea preparations, which can provide metal-ligand homeostasis during chelation therapy in case of intoxication of the body with various metals. The results obtained can be used to obtain promising materials from renewable plant raw materials.

Keywords: hydroxycinnamic acids; herbal preparation; lead and cadmium ions; metal complexes; absorption and reflectance spectra; colorimetry

МЕТАЛОКОМПЛЕКСИ ФЕНОЛЬНИХ СПОЛУК ЕХІНАЦЕЇ ПУРПУРОВОЇ

Володимир С. Феденко

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, просп. Науки, 72, Дніпро, 49045, Україна

Анотація

Представлено результати дослідження здатності препаратів ехінацеї пурпурової *Echinacea purpurea* (L.) Moench до зв'язування із Pb(II) і Cd(II). Із використанням спектрофотометричного методу підтверджено комплексоутворення за участю катехольного сайту фенольних сполук в екстрактах і фітопрепараті. Наявність вираженого довгохвильового максимуму в диференційних спектрах поглинання підтвердило утворення хромофорної системи з більшим спряженням внаслідок координації йонів металу. З використанням екстрактів кореневищ із коренями та надземної частини отримано комплекси фенольних сполук із Pb(II), Cd(II) і Pb(II)+Cd(II). Для характеристики препаратів використовували методи спектроскопії відбиття у видимому діапазоні та колориметрії. Складна структура смуги із наявністю більш довгохвильового максимуму в твердій фазі порівняно із розчинами пов'язана з утворенням хромофорної системи з більшим спряженням. Цей факт може бути обумовлений властивістю цикорієвої кислоти (переважаючого компонента) до самозбирання в різні надмолекулярні структури із можливістю стекінг-взаємодії катехольних фрагментів. Встановлена хелатувальна здатність розширює уявлення про біологічну активність препаратів ехінацеї, які можуть забезпечити метало-лігандний гомеостаз у хелатотерапії у разі інтоксикації організму різними металами. Отримані результати можуть бути використані під час одержання перспективних матеріалів із відновлювальної рослинної сировини.

Ключові слова: гідроксикоричні кислоти; фітопрепарат; іони свинцю і кадмію; металокомплекси; спектри поглинання і відбиття; колориметрія.

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

© 2025 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v33i1.315146

Вступ

Серед лікарських рослин ехінацея пурпурова *Echinacea purpurea* (L.) Moench привертає увагу як сировина для виготовлення поширених препаратів, що проявляють імуностимулювальну, антиоксидантну, протиалергійну, протимікробну, мембраностабілізуювальну, ранозагоювальну, радіопротекторну дію, які застосовуються в лікуванні інфекційних та вірусних захворювань, у тому числі в превентивній терапії COVID-19 [1–3]. Біологічна активність препаратів ехінацеї обумовлена комплексом інгредієнтів із декількох структурних груп (похідні кавової кислоти, флавоноїди, полісахаріди, алкіламіди ненасичених кислот, полієни) [1; 2]. У фітохімічному складі коренів та надземної частини *E. purpurea* домінують кон'юганти кавової та винної кислот: цикорієва кислота **1** (переважаючий компонент) та кафтарова кислота **2** [2] (рис. 1). Структура кислот **1**, **2** включає катехольні фрагменти з орто-дигідроксильними групами у бензольному кільці та карбоксильні групи залишку винної кислоти, які можуть бути потенційними сайтами для зв'язування іонів металів. Здатність до утворення комплексів з іонами металів підтверджена як для індивідуальних сполук, так і для екстрактів ехінацеї пурпурової. Так, синтезовано комплекси

цикорієвої кислоти **1** з іонами Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), які проявляють антиоксидантну та антибактеріальну активність [4; 5]. Із використанням кислоти **1** отримують молекулярно-імпринтовані полімери із координацією Zn(II) [6]. Здатність похідних гідроксикоричних кислот утворювати металокомплекси з Al (III) використовують для спектрофотометричного визначення вмісту цих сполук у препаратах ехінацеї [7]. Завдяки наявності катехольного фрагменту кислоти **1**, **2** одночасно із іншими фенольними сполуками проявляють хелатувальну здатність як один із механізмів антиоксидантної активності екстрактів ехінацеї із координацією Fe(II) і Cu(II), що виключає каталітичну дію цих іонів на утворення вільних радикалів у біологічних системах [8–11]. Слід зазначити, що загальноприйнятий спосіб є непрямим методом визначення хелатувальної здатності, оскільки базується на конкурентному зв'язуванні стандартного хелатору з іоном металу в присутності рослинного екстракту (наприклад, ферозину для Fe(II)) [12]. Саме хелатувальну здатність встановлюють по зменшенню концентрації комплексу ферозин-Fe(II) за умови конкурентній взаємодії біолігандів у рослинному екстракті з іонами металу без ідентифікації утворених комплексів.

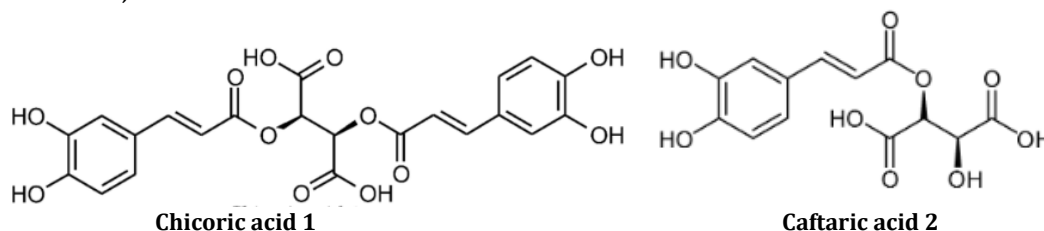


Fig. 1. Chemical structure of hydroxycinnamic acid derivatives of purple coneflower
Рис. 1. Хімічна структура похідних гідроксикоричних кислот ехінацеї пурпурової

Препарати ехінацеї використовують для «зеленого» синтезу наночасток Ag(I) [13] та Fe(II) [14] із використанням механізму, який включає стадію хелатування ліганду та іону металу в рослинному екстракті [15]. Відходи перероблення сировини ехінацеї можуть бути використані як природний біосорбент для конкурентної сорбції радіонуклідів $^{152+154}\text{Eu(III)}$, $^{60}\text{Co(II)}$ та $^{134}\text{Cs(I)}$ на початковій стадії процесу виділення лантанідів [16].

Наявні літературні дані дозволяють висловити припущення щодо можливості отримання металокомплексів із екстрактів ехінацеї, враховуючи особливості хімічної

структури домінантних компонентів **1**, **2** із наявністю сайтів зв'язування іонів металів (рис. 1). Таке дослідження слід розглядати в контексті прямого експериментального підтвердження хелатувальної здатності екстрактів ехінацеї як виду біологічної активності на додаток до встановлених ефектів різноспрямованої дії [1–3]. Важливість такого підтвердження полягає у розширенні уявлення щодо лікувального ефекту в хелатотерапії у разі інтоксикації організму абіогенними металами (Pb, Cd, Cr), оскільки дотепер у цих випадках розглядають

лише імуностимуляторну дію препаратів ехінацеї [17–19].

Інший важливий аспект підтвердження комплексоутворення пов'язаний із тим, що ехінацею пурпурову зі специфічним фенольним метаболізмом розглядають серед перспективних рослин зі значним потенціалом для фіторе mediaції територій, забруднених сполуками металів [20]. Здатність рослин до акумуляції значної кількості металів обумовлена наявністю захисних механізмів, які включають компартментацію, секвестрування та детоксикацію за участю спеціалізованих метаболітів із хелатувальними властивостями [21]. Серед таких метаболітів встановлена тенденція метал-індукованого накопичення фенольних сполук [22; 23].

Репрезентативними іонами металів для дослідження ефектів зв'язування можуть бути Pb(II) і Cd(II) з огляду на наступні обставини. По-перше, саме під час свинцевої та кадмієвої інтоксикацій організму досліджують протекторний ефект екстрактів ехінацеї [17; 19]. По-друге, потенціал *E. purpurea* як об'єкту для фіторе mediaції підтверджено для цих поширених полутантів [20]. По-третє, вміст Pb, Cd є нормованим показником для контролю якості лікарської сировини ехінацеї пурпурової [24].

Ураховуючи світлопоглинальну здатність фенольних кислот **1**, **2** [7], для дослідження комплексоутворення доцільно використовувати спектрофотометричний аналіз у розчинах та твердій фазі, що раніше було застосовано для ідентифікації металокомплексів флавоноїдів [25–27].

Мета роботи – дослідити ефекти зв'язування фенольних сполук в екстрактах ехінацеї пурпурової з іонами свинцю та кадмію, виділити металокомплекси та визначити їх спектральні характеристики.

Експериментальна частина

Об'єкти дослідження. За об'єкт дослідження використано рослини *Echinacea purpurea* (L.) Moench. Відбір рослинного матеріалу здійснювали на стадії цвітіння рослин. Зразки надземної частини (квітки, стебла, листя) та кореневищ із коренями подрібнювали і висушували. Для підтвердження ефекту зв'язування іонів металу додатково використовували фітопрепарат – ехінацею пурпурову

кореневищ з коренями свіжих настоек (ТОВ «ДКП «Фармацевтична фабрика»).

Підготовка рослинного екстракту. Екстракцію фенольних сполук проводили 40 %-вим водним ізопропанолом із надземної частини та кореневищ із коренями за співвідношення наважки маси (г) до об'єму екстрагента (мл) – 1 : 5 згідно з рекомендаціями роботи [28]. Загальний вміст гідроксикоричних кислот визначали спектрофотометричним методом за величиною оптичної густини за 330 нм у розрахунку на відносний вміст цикорієвої кислоти [29].

Отримання металокомплексів. Виділення металокомплексів проводили шляхом додавання до рослинного екстракту рівного об'єму 10^{-2} М розчину нітрату свинцю або нітрату кадмію за молярного співвідношення гідроксикоричних кислот до іону металу 1 : 4. У разі конкурентного зв'язування до рослинного екстракту додавали попередньо приготовану суміш 10^{-2} М розчинів Pb(II) і Cd(II) за рівних співвідношень об'ємів. Реакційну суміш нагрівали до кипіння, доводили 1 М розчином NaOH до pH 7, охолоджували, виділяли осад і висушували.

Дослідження зв'язування іонів металу. Ефект зв'язування гідроксикоричних кислот у екстракті з іонами металу досліджували спектрофотометричним методом за двома варіантами. За першим варіантом до вихідного екстракту або фітопрепарату додавали 10^{-2} М розчин іону металу. За другим варіантом модельну суміш рослинного екстракту готували аналогічно процедурі препаративного виділення металокомплексів (із додаванням NaOH) з урахуванням розведення, необхідного для проведення аналізу. Для виявлення ефекту зв'язування додатково реєстрували диференційні спектри модельної суміші з іоном металу відносно вихідного екстракту або фітопрепарату за однакового фактору розведення розчинів. Спектри поглинання розчинів вимірювали у діапазоні 300–600 нм на спектрофотометрі DU-7 HS.

Вимірювання спектральних характеристик металокомплексів. 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 готували шляхом гомогенізації з MgO (10 %-ва суміш). Спектри відбиття вимірювали у діапазоні 350–800 нм 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 [30]. Інтенсивність спектрів відбиття представляли в одиницях оптичної густини. У разі колориметричних вимірів використовували іншу касету для математичної обробки Color Measurement до спектрофотометру. 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 [31]. 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).

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

Результати та їх обговорення

Для з'ясування ефектів зв'язування досліджено спектри поглинання отриманого

водноспиртового екстракту та після додавання йону металу. В спектрі поглинання екстракту кореневищ із коренями спостерігався характерний максимум за 323 нм (рис. 2а), що погоджувалось із даними [32] для цикорієвої та кафтарової кислот **1**, **2** у водному розчині (325 і 324 нм відповідно). Додавання Pb(II) призводило до гіперхромного ефекту максимуму без зміни його положення та додатковій появі довгохвильового перегіну за 385 нм (рис. 2а). Характерніше підтвердження утворення комплексу гідроксикоричних кислот з Pb(II) отримано під час реєстрації диференційного спектру (екстракт+Pb(II) відносно екстракту), в якому виявлено максимум за 360 нм (рис. 2а). Аналогічні результати отримано в ході спектрофотометричного дослідження комплексоутворення для фітопрепарату ехінацеї. Так, для максимуму в спектрі поглинання фітопрепарату за 322 нм після додавання Pb(II) спостерігалось незначне батохромне зміщення на 1.5 нм, а в диференційному спектрі виявлено максимум за 358 нм (рис. 2б). Для порівняння слід зазначити, що максимум поглинання комплексу гідроксикоричних кислот з Al(III) відзначено за 355 нм [7]. Виявлені зміни у спектрах поглинання вихідного екстракту і фітопрепарату після додавання Pb(II) обумовлені утворенням хромофорної системи з більшим спряженням унаслідок зв'язування йону металу із орто-дигідроксильними групами катехольного фрагменту кислот **1**, **2**.

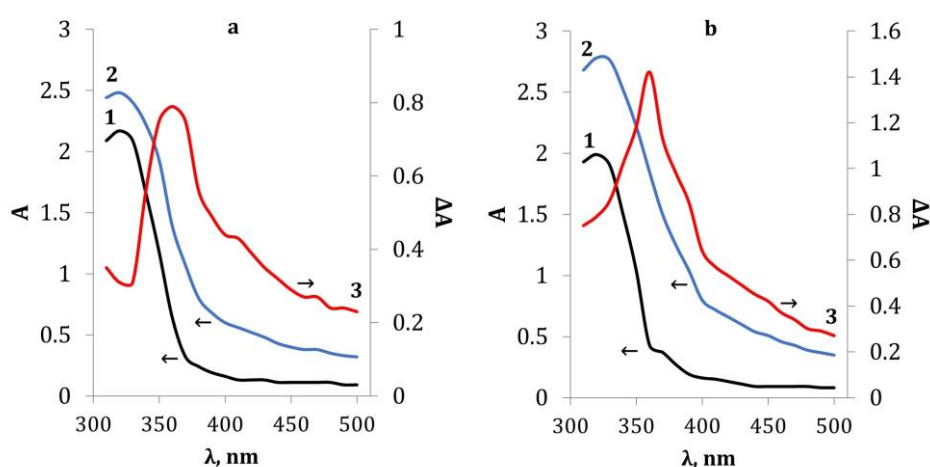


Fig. 2. Absorption spectra of extracts (a) and herbal preparations (b) from rhizomes with roots of purple coneflower: 1 – varieties without Pb(II); 2 - varieties with added Pb(II); 3 – difference spectrum
Рис. 2. Спектри поглинання екстракту (а) та фітопрепарату (б) із кореневищ із коренями ехінацеї пурпурової: 1 – розчини без Pb(II); 2 - розчини із додаванням Pb(II); 3 – диференційний спектр

За другим варіантом комплексоутворення проводили шляхом додавання до рослинного екстракту із надземної частини рослини розчин суміші Pb(II) і Cd(II) у рівному співвідношенні об'ємів із доведенням NaOH до pH 7. Спектр поглинання екстракту із надземної частини рослин за pH 7 без іонів металу характеризувався максимумом за 385 нм (рис. 3). Після додавання Pb(II) і Cd(II) до екстракту характер поглинання суттєво змінювався: замість вираженої смуги спостерігався перегин на спектральній кривій біля 400 нм (рис. 3). Додатковим аргументом на користь підтвердження комплексоутворення слід вважати диференційний спектр із максимумом за 460 нм (рис. 3), що свідчило про наявність

хромофорної системи, модифікованої в ході асоціації з іоном металу. Отримані результати (рис. 2, 3) підтвердили комплексоутворення за участю катехольного сайту зв'язування сполук **1**, **2** на відміну від синтезованих комплексів цикорієвої кислоти **1** з Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), у спектрах поглинання яких зафіксовано незначне гіпсохромне зміщення (на 1.5 – 3.5 нм) порівняно із вільним лігандом, що свідчило про асоціацію іонів металу з іонізованими карбоксильними групами фрагмента винної кислоти [4]. Раніше наявність довгохвильового максимуму у спектрах поглинання встановлено для наночастинок Fe(II) (375 нм) [14] і Ag(I) (481 нм) [13], які синтезовано із використанням екстракту ехінацеї.

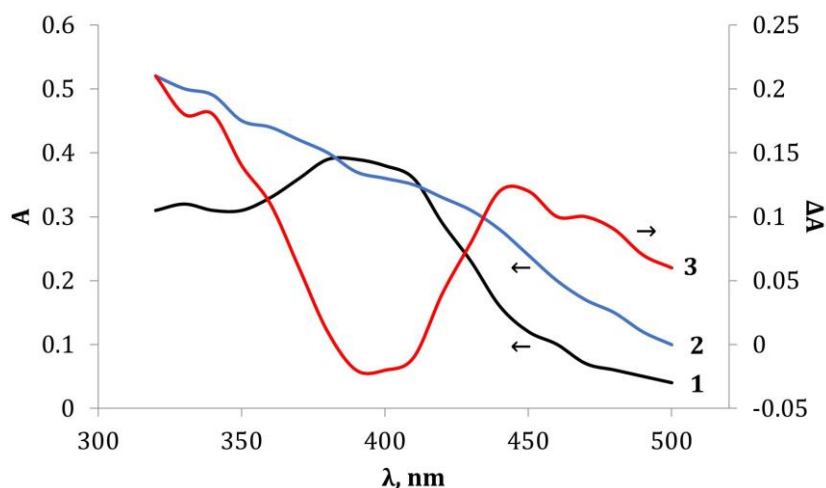


Fig. 3. Absorption spectra of extract from aerial part of purple coneflower: 1 – variety with addition of NaOH to pH 7; 2 – variety with added Pb(II) and addition of NaOH to pH 7; 3 – difference spectrum

Рис. 3. Спектри поглинання екстракту із надземної частини ехінацеї пурпурової: 1 – розчин із доведенням NaOH до pH 7; 2 – розчин із додаванням Pb(II) і доведенням NaOH до pH 7; 3 – диференційний спектр

У результаті препаративного виділення шляхом додавання розчинів Pb(II), Cd(II) або змішування цих іонів з екстрактами із коренів з кореневищами та надземної частини ехінацеї та наступним доведенням NaOH до pH 7 отримано металокомплекси, характеристики яких наведено у таблиці. Вихід металокомплексів склав 4.5–18.1 і 1.7–14.3 мг/г рослинної маси для екстрактів кореневищ із коренями та надземної частини відповідно. Максимальний вихід встановлено для комплексів із Pb(II) для обох екстрактів.

Для підтвердження наявності фенольного фрагмента в складі комплексу досліджено його відбивальні та колориметричні характеристики. У спектрах відбиття металокомплексів, отриманих із екстракту коренів із кореневищами, спостерігалась широка смуга із максимумами за 372, 410,

544–557 нм (таблиця, рис. 4а), а довгохвильовий максимум для усіх препаратів відрізнявся максимальною інтенсивністю. Значніший ступінь структурованості смуги відзначено для металокомплексів, отриманих із екстрактів надземної частини рослини: максимумами за 372, 410, 460, 500–544 нм (таблиця, рис. 4б). Положення основного максимуму визначалось природою комплексоутворювача: 460 нм – Pb(II), 544 нм – Cd(II), 513 нм – Pb(II)+Cd(II). Слід зазначити, що положення основного максимуму в спектрі відбиття комплексу із Pb(II), отриманого із екстракту надземної частини (рис. 4б), і також максимуму в диференційному спектрі поглинання екстракту із додаванням Pb(II) (рис. 3) співпадають. Однак твердофазний аналіз препаративно виділених

металокомплексів із обох екстрактів виявив складну структуру смуги із наявністю довгохвильового максимуму за 500–547 нм (таблиця, рис. 4), що свідчило про утворення хромофорної системи з більшим спряженням.

Table
Characteristics of metal complexes obtained from purple coneflower extracts
Таблиця

Характеристики металокомплексів, отриманих із екстрактів ехінацеї пурпурової

Parameter	Pb(II)	Cd(II)	Pb(II)+Cd(II)
Extract from rhizomes with roots			
Yield, mg/g of plant mass	18.1	4.5	10.0
λ_{max} , nm (reflectance spectrum)	372, 410, 544*	372, 410, 557*	372, 410, 547*
λ_d , nm (dominant wavelength)	568.8**	456.7	558.4**
P_e , % (excitation purity)	1.58	1.72	1.58
L^* (lightness coefficient)	91.69	90.35	90.55
a^* (color coefficient)	-12.68	-12.74	-12.43
b^* (color coefficient)	-79.45	-78.72	-77.86
Extract from aerial part			
Yield, mg/g of plant mass	14.3	1.7	10.9
λ_{max} , nm (reflectance spectrum)	372, 410, 460*, 500	372, 410, 460, 544*	372, 410, 460, 513*
λ_d , nm (dominant wavelength)	592.9	558.1**	494.4**
P_e , % (excitation purity)	3.1	1.5	1.0
L^* (lightness coefficient)	99.54	97.22	98.68
a^* (color coefficient)	-12.71	-13.31	-13.05
b^* (color coefficient)	-78.52	-82.55	-80.72

Note: *Band with maximum intensity. **Additional wavelength in the purple range.

Зміни, які відбувались у хромофорній системі ліганду внаслідок зв'язування з іонами металу і преципітації, слід пояснити з огляду на унікальну здатність цикорієвої кислоти **1** до рН-регульованого самозбирання в різні нано- та мікроструктури [33]. Так, за рН 7 утворюється суміш сингулярних нано-, мікотрубочастих та сферичних структур, для яких можлива стекінг-взаємодія між катехольними фрагментами [33]. У присутності Ag(I) цикорієва кислота **1** у процесі біомінералізації здатна утворювати супрамолекулярні комплекси (люмінесцентні нанодендрити срібла) через багатостадійний механізм координації йонів срібла із сайтами зв'язування катехольних фрагментів і карбоксильних груп [34]. Такі Ag-вмісні дендритні структури характеризувались у видимому діапазоні смугою із розділеними максимумами за 410, 450, 481 і 492 нм [34]. З

огляду на відомі дані, слід зазначити, що саме така форма смуги із розподіленими максимумами характерна для металокомплексів, отриманих із екстрактів ехінацеї (таблиця, рис. 4), що пояснюється суперпозицією декількох хромофорних систем. Наявність більшого батохромного зміщення максимумів у спектрах відбиття отриманих металокомплексів порівняно із аналітичними смугами асоціатів у розчинах слід пояснити багатоваріантністю формування супрамолекулярних структур у твердій фазі із можливістю стекінг-взаємодії катехольних фрагментів, що знижує енергію електронного переходу під час утворення хромофорних систем із більшим ступенем спряження порівняно із спряженням п-зв'язків у ароматичній системі. Такий феномен встановлено для надмолекулярного пігментного комплексу металоантоціанів [35].

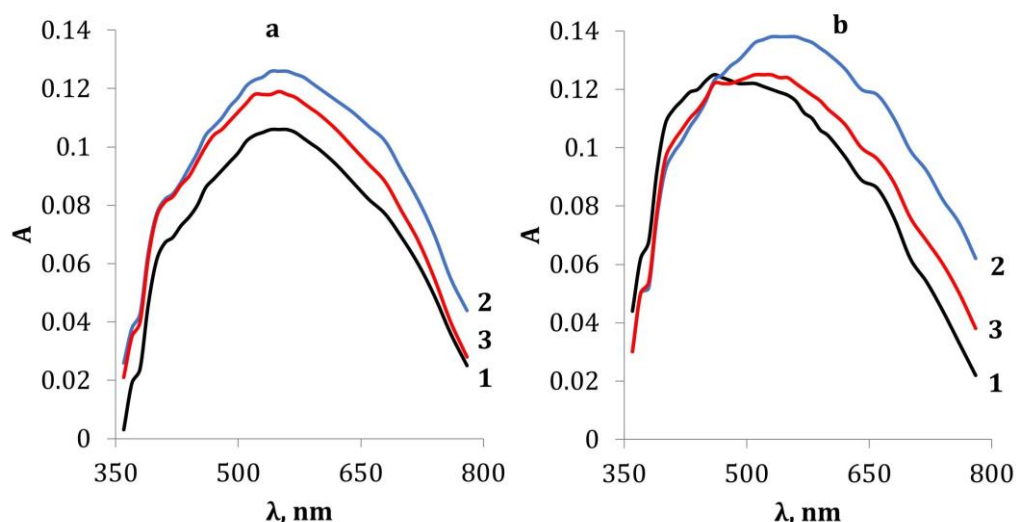


Fig. 4. Reflectance spectra of metal complexes obtained from extracts of rhizomes with roots (a) and aerial part (b) of purple coneflower: 1- Pb(II), 2- Cd(II), 3 - Pb+Cd(II)

Рис. 4. Спектри відбиття металокомплексів, отриманих із екстрактів кореневищ із коренями (а) та надземної частини (б) ехінацеї пурпурової: 1- Pb(II), 2- Cd(II), 3 - Pb+Cd(II)

Додаткові характеристики металокомплексів отримано в результаті перетворення спектрального розподілу інтенсивності відбиття залежно від довжини хвилі в відповідні колориметричні параметри (таблиця). Наявність суперпозиції хромофорів унаслідок фізичної закономірності складання різних кольорових стимулів [36] обумовила значення домінувальної довжини хвилі в діапазоні пурпурного кольору для більшості металокомплексів. У системі CIE $L^*a^*b^*$ металокомплекси характеризувались специфічною сукупністю показників із від'ємними значеннями колориметричних коефіцієнтів a^* і b^* .

Аналізуючи отримані результати, слід відзначити експериментальне підтвердження здатності екстрактів та фітопрепарату ехінацеї пурпурової до зв'язування іонів металів, що розширює уявлення про біологічну активність цієї лікарської рослини. Встановлена здатність до конкурентного комплексоутворення підтверджує перспективу використання препаратів ехінацеї для забезпечення метало-лігандного гомеостазу в хелатотерапії у разі інтоксикації організму різними металами.

Наявність компонентів із хелатувальною здатністю підтверджує можливість використання відходів перероблення сировини ехінацеї як природних ексорбентів для зв'язування іонів металів – політантів природних середовищ [16; 37].

Отримані результати також доповнюють уявлення щодо властивостей цикорієвої

кислоти **1** – основного компоненту фенольних сполук *E. purpurea*. Перший аспект – адаптивна роль у рослинах, що, на додаток до раніше встановленої антиоксидантної активності [38] і протекторного ефекту до УФ-В випромінювання [39], включає також здатність до детоксикації іонів металів шляхом їх зв'язування у метаболічно неактивні комплекси. Другий аспект – структурні особливості, які обумовлюють здатність до комплексоутворення за наявності різних сайтів координації металів та рН-залежна властивість до самозбирання в надмолекулярні комплекси [34], що використовують для отримання металовмісних молекулярно-імпринтованих полімерів [6]. Препаративно виділені із екстрактів ехінацеї металокомплекси розширюють ряд сполук із координацією іонів металу по катехольному фрагменту, а також підтверджують можливість використання відновлювальної рослинної сировини для одержання перспективних матеріалів замість синтетичної цикорієвої кислоти **1** [40], що відповідає принципам «зеленої» хімії. Встановлені відбивальні та колориметричні характеристики розширюють набір діагностичних критеріїв для ідентифікації металокомплексів, які отримані із сировини ехінацеї для різного функціонального призначення. Отримані результати слід також розглядати в контексті подальшого розвитку інтегрального підходу дослідження комплексоутворення фенольних

сполук рослинного походження з іонами металів [41].

Висновки

Із використанням спектрофотометричного методу підтверджене комплексоутворення за участю катехольного сайту фенольних сполук у екстрактах і фітопрепараті ехінацеї пурпурової з Pb(II) і Cd(II). Наявність вираженого довгохвильового максимуму в диференційних спектрах поглинання підтвердило утворення хромофорної системи з більшим спряженням внаслідок координації йонів металу. З використанням екстрактів кореневищ із коренями та надземної частини рослин, отримано комплекси фенольних сполук із Pb(II), Cd(II) і Pb(II)+Cd(II). У спектрах відбиття отриманих металокомплексів спостерігалась широка смуга із розподіленими максимумами.

Складна структура смуги із наявністю більш довгохвильового максимуму у твердій фазі порівняно із розчинами пов'язана з утворенням хромофорної системи з більшим спряженням, що може бути обумовлено властивістю цикорієвої кислоти (переважаючого компонента) до pH регульованого самозбирання в різні надмолекулярні структури із можливістю стекінг-взаємодії катехольних фрагментів. Встановлена хелатувальна здатність розширює уявлення про біологічну активність препаратів ехінацеї, які можуть забезпечити метало-лігандний гомеостаз у хелатотерапії у разі інтоксикації організму різними металами. Отримані результати можуть бути використані для одержання перспективних матеріалів із відновлювальної рослинної сировини.

References

- [1] Burlou-Nagy, C., Bănică, F., Jurca, T., Vicaș, L. G., Marian, E., Muresan, M. E., Bácskay, I., Kiss, R., Fehér, P., Pallag, A. (2022). *Echinacea purpurea* (L.) Moench: Biological and pharmacological properties. A review. *Plants*, 11(9), 1244. <https://doi.org/10.3390/plants11091244>
- [2] Ahmadi, F., Kariman, K., Mousavi, M., Rengel, Z. (2024). Echinacea: Bioactive compounds and agronomy. *Plants*, 13(9), 1235. <https://doi.org/10.3390/plants13091235>
- [3] Ahmadi, F. (2024). Phytochemistry, mechanisms, and preclinical studies of Echinacea extracts in modulating immune responses to bacterial and viral infections: A comprehensive review. *Antibiotics*, 13(10), 947. <https://doi.org/10.3390/antibiotics13100947>
- [4] Świdorski, G., Jabłońska-Trypuć, A., Kalinowska, M., Świśłocka, R., Karpowicz, D., Magnuszewska, M., Lewandowski, W. (2020). Spectroscopic, theoretical and antioxidant study of 3d-transition metals (Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II)) complexes with cichoric acid. *Materials*, 13(14), 3102. <https://doi.org/10.3390/ma13143102>
- [5] Jabłońska-Trypuć, A., Wydro, U., Wołejko, E., Świdorski, G., Lewandowski, W. (2020). Biological activity of new cichoric acid-metal complexes in bacterial strains, yeast-like fungi, and human cell cultures in vitro. *Nutrients*, 12(1), 154. <https://doi.org/10.3390/nu12010154>
- [6] Sun, Y.K., Jia, M., Yang, J., Huang, Y.P., Liu, Z. S., Aisa, H.A. (2018). A strategy of utilizing Zn (II) as metallic pivot in room temperature ionic liquid to prepare molecularly imprinted polymers for compound with intramolecular hydrogen bonds. *Anal. Bioanal. Chem.*, 410, 349–359. <https://doi.org/10.1007/s00216-017-0765-0>
- [7] Zaporozhets, O. A., Krushinskya, E. A., Barvinchenko, V. N., Lipkovskaya, N. A., Pogorelyi, V. K. (2003). Spectrophotometric determination of hydroxycinnamic acid and related compounds in Echinacea preparations. *Pharm. Chem. J.*, 37(12), 632–636. <https://doi.org/0.1023/B:PHAC.0000022080.45066.d5>
- [8] Tsai, Y. L., Chiou, S. Y., Chan, K. C., Sung, J. M., Lin, S. D. (2012). Caffeic acid derivatives, total phenols, antioxidant and antimutagenic activities of *Echinacea purpurea* flower extracts. *LWT - Food Sci. Technol.*, 46(1), 169–176. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2011.09.026>
- [9] Lee, T. T., Chen, C. L., Shieh, Z. H., Lin, J. C., Yu, B. (2009). Study on antioxidant activity of *Echinacea purpurea* L. extracts and its impact on cell viability. *Afr. J. Biotechnol.*, 8(19), 5097–5105. <https://doi.org/10.4314/ajb.v8i19.65230>
- [10] Ciganović, P., Jakupović, L., Momchev, P., Nižić Nodilo, L., Hafner, A., Zovko Končić, M. (2023). Extraction optimization, antioxidant, cosmeceutical and wound healing potential of *Echinacea purpurea* glycerolic extracts. *Molecules*, 28(3), 1177. <https://doi.org/10.3390/molecules28031177>
- [11] Hu, C., Kitts, D. D. (2000). Studies on the antioxidant activity of *Echinacea* root extract. *J. Agric. Food Chem.*, 48(5), 1466–1472. <https://doi.org/10.1021/jf990677>
- [12] Gulcin, İ., Alwasel, S. H. (2022). Metal ions, metal chelators and metal chelating assay as antioxidant method. *Processes*, 10(1), 132. <https://doi.org/10.3390/pr10010132>
- [13] Gecer, E. N., Erenler, R., Temiz, C., Genc, N., Yildiz, I. (2022). Green synthesis of silver nanoparticles from *Echinacea purpurea* (L.) Moench with antioxidant profile. *Part. Sci. Technol.*, 40(1), 50–57. <https://doi.org/10.1080/02726351.2021.1904309>
- [14] Al-Hakkani, M.F., Gouda, G.A., Hassan, S. H., Nagiub, A. M. (2021). *Echinacea purpurea* mediated hematite nanoparticles (α-HNPs) biofabrication, characterization, physicochemical properties, and its in-vitro biocompatibility evaluation. *Surf. Interfaces*, 24, 101113. <https://doi.org/10.1016/j.surf.2021.101113>
- [15] Marslin, G., Siram, K., Maqbool, Q., Selvakesavan, R. K., Kruszka, D., Kachlicki, P., Franklin, G. (2018). Secondary metabolites in the green synthesis of

- metallic nanoparticles. *Materials*, 11(6), 940. <https://doi.org/10.3390/ma11060940>
- [16] Abdelmonem, I. M., Emara, A. M., Elsharma, E. M. (2024). Utilizing low-cost purple coneflower (*Echinacea purpurea*) marc for competitive sorption of $^{152+154}\text{Eu(III)}$, $^{60}\text{Co(II)}$ and $^{134}\text{Cs(I)}$ radionuclides. *J. Environ. Radioact.*, 275, 107426. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2024.107426>
- [17] Zitkevicius, V., Smalinskiene, A., Lesauskaite, V., Savickiene, N., Savickas, A., Ryselis, S., Kregzdyte, R., Abdrakhmanov, O., Sadauskiene, I., Ivanov, L. (2007). Influence of *Echinacea purpurea* (L.) Moench extract on the toxicity of cadmium. *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 1095(1), 585–592. <https://doi.org/10.1196/annals.1397.063>
- [18] El-Demerdash, F. M., Karhib, M. M., Ghanem, N. F., Abdel-Daim, M. M., El-Sayed, R. A. (2024). *Echinacea purpurea* root extract mitigates hepatotoxicity, genotoxicity, and ultrastructural changes induced by hexavalent chromium via oxidative stress suppression. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 31(18), 26760–26772. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-32763-7>
- [19] Abdelmonem, H. A., Mahmoud, A. H., Abbas, M. (2023). Beneficial role of *Echinacea* against lead acetate-induced brain toxicity through reducing inflammation, oxidative stress and apoptosis in rats. *Arab J. Nucl. Sci. Appl.*, 56(1), 55–68. <https://doi.org/10.21608/ajnsa.2022.147224.1610>
- [20] Peng, S., Jin, Y., Chen, Y., Wu, C., Wang, Y., Wang, X., Jin, Q., Xu, Y. (2022). Growth response, enrichment effect, and physiological response of different garden plants under combined stress of polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals. *Coatings*, 12(8), 1054. <https://doi.org/10.3390/coatings12081054>
- [21] Sharma, J. K., Kumar, N., Singh, N. P., Santal, A. R. (2023). Phytoremediation technologies and their mechanism for removal of heavy metal from contaminated soil: An approach for a sustainable environment. *Front. Plant Sci.*, 14, 1076876. <https://doi.org/10.3389/fpls.2023.1076876>
- [22] Fedenko, V. S., Shemet, S. A., Guidi, L., Landi, M. (2020). Metal/metalloid-induced accumulation of phenolic accumulation in plants. In M. Landi, S. A. Shemet, V. S. Fedenko (Eds.), *Metal toxicity in higher plants* (pp. 67–115). N.Y., USA: Nova Science Publishers.
- [23] Fedenko, V. S., Landi, M., Shemet, S. A. (2020). Interrelations between metal(metalloid)-induced accumulation of phenolics and other plant chelators. In T. O. Yastreb, Y. E. Kolupaev, A. I. Yemets, Y. B. Blume (Eds.), *Regulation of adaptive responses in plants* (pp. 285–310). N.Y., USA: Nova Science Publishers.
- [24] World Health Organization. (1999). *Herba Echinaceae Purpurea*. In *WHO monographs on selected medicinal plants* (Vol. 1). Geneva, Switzerland: World Health Organization.
- [25] Fedenko, V. S. (2006). [Cyanidin complexation with metal ions]. *Ukrains'kyi Biokhimichnyi Zhurnal – Ukrainian Biochemical Journal*, 78(2), 149–152 (in Ukrainian).
- [26] 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>
- [27] Fedenko, V. S. (2024). [Reflectance and colorimetric characteristics of metallocomplexes of flavonoids from canadian goldenrod]. *J. Chem. Technol.*, 32(1), 65–74 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v32i1.262957>
- [28] Petrova, A., Ognyanov, M., Petkova, N., Denev, P. (2023). Phytochemical characterization of purple coneflower roots (*Echinacea purpurea* (L.) Moench.) and their extracts. *Molecules*, 28(9), 3956. <https://doi.org/10.3390/molecules28093956>
- [29] Sereda, O. V., Kovalchuk, T. V., Tzurkan O.O. (2001). [Methods of the analysis of hydroxycinnamic acids derivatives in rootstocks with the roots of *Echinacea purpurea*]. *Farmatsevtichnyi Zhurnal – Pharmaceutical Journal*, 6, 75–81 (in Ukrainian).
- [30] Fedenko, V. S. (2007). [Dose effect of cyanidin interaction with lead ions in roots of maize seedlings]. *Ukrains'kyi Biokhimichnyi Zhurnal – 1* 79(2), 24–29 (in Ukrainian).
- [31] 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>
- [32] Świdorski, G., Gołbiewska, E., Kalinowska, M., Świśłocka, R., Kowalczyk, N., Jabłońska-Trypuć, A., Lewandowski, W. (2024). Comparison of physicochemical, antioxidant, and cytotoxic properties of caffeic acid conjugates. *Materials*, 17(11), 2575. <https://doi.org/10.3390/ma17112575>
- [33] Smoak, E. M., Fath, K. R., Barnaby, S. N., Grant, V. C., Banerjee, I. A. (2011). pH tunable self-assembly of chioric acid and their biocompatibility studies. *Supramol. Chem.*, 23(10), 678–688. <https://doi.org/10.1080/10610278.2011.601309>
- [34] Barnaby, S. N., Sarker, N. H., Tsiola, A., Banerjee, I. A. (2012). Biomimetic formation of chicoric-acid-directed luminescent silver nanodendrites. *Nanotechnology*, 23(29), 294011. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/29/294011>
- [35] Fedenko, V. S. (2024). [Spectral characteristics of protocyanin supramolecular pigment as pharmacognostic criteria of *Centaurea cyanus* L. Flowers]. *J. Chem. Technol.*, 32(2), 256–266 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v32i2.298075>
- [36] Ohta, N., Robertson, A. (2006). *Colorimetry: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons. <https://doi.org/10.1002/0470094745>
- [37] Khokhlov, A. V., Khokhlova, L. I., Kovtun, M. F. (2024). Chemical and physicochemical features of modified biocarbon ecosorbent for binding heavy metal ions. *J. Chem. Technol.*, 32(2), 363–370. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v32i2.29846>
- [38] Godlewska-Żyłkiewicz, B., Świśłocka, R., Kalinowska, M., Golonko, A., Świdorski, G., Arciszewska, Ż., Nalewajko-Sieliwoniuk, E., Naumowicz, M., Lewandowski, W. (2020). Biologically active compounds of plants: Structure-related antioxidant, microbiological and cytotoxic activity of selected carboxylic acids. *Materials*, 13(19), 4454. <https://doi.org/10.3390/ma13194454>
- [39] Fu, R., Zhang, P., Deng, Z., Jin, G., Zhang, Y. (2021). Chicoric acid provides better ultraviolet protection than the sum of its substrates in purple coneflower plants. *Ind. Crop. Prod.*, 170, 113778. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113778>
- [40] Yang, M., Wu, C., Zhang, T., Shi, L., Li, J., Liang, H., Lv, X., Jing, F., Qin, L., Zhao, T., Wang, C., Liu, G., Feng, S., Li, F. (2022). Chicoric acid: Natural occurrence, chemical synthesis, biosynthesis, and their bioactive effects.

Front. Chem., 10, 888673.

<https://doi.org/10.3389/fchem.2022.888673>

- [41] 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>