

САМОДИФФУЗИЯ ФЕРУЛОВОЙ И СИНАПОВОЙ КИСЛОТ В БИНАРНОЙ СИСТЕМЕ ТЕТРАХЛОРМЕТАН–АЦЕТОН-d6

© 2023 г. В. А. Голубев^{а,*}, Д. Л. Гурина^а

^аИнститут химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

*e-mail: vag@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 26.05.2022 г.

После доработки 02.06.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

Методом спинного эха ¹H ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля измерены коэффициенты самодиффузии феруловой и синаповой кислот в бинарном растворителе тетрахлорметан–ацетон-d6 при температурах 278 и 298 К. Согласно полученным данным, коэффициенты самодиффузии кислот увеличиваются с ростом концентрации ацетона-d6 и температуры. Показано, что эффективные гидродинамические радиусы кислот в пределах экспериментальной погрешности не зависят от состава бинарного растворителя. С учетом молекулярной ассоциации данное поведение может быть объяснено конкуренцией двух процессов: гетероассоциации кислота – ацетон и самоассоциации кислота – кислота.

Ключевые слова: самодиффузия, феруловая кислота, синаповая кислота, тетрахлорметан, ацетон-d6

DOI: 10.31857/S0044453723020061, EDN: DRIXVM

Гидроксикоричные кислоты, такие как 3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-2-пропеновая кислота (феруловая кислота, ФК) и 3-(4-гидрокси-3,5-диметоксифенил)-2-пропеновая кислота (синаповая кислота, СК) представляют собой фенольные ароматические соединения широко распространенные в природе. Структуры ФК и СК (рис. 1) характеризуются наличием в молекулах бензольного кольца, карбоксильной группы, одной или двух метоксильных групп и одной гидроксильной группы, что придает им антиоксидантные свойства [1–4]. ФК и СК помимо антиоксидантной, обладают также противовоспалительной, противомикробной, противоаллергической и противораковой активностью [5–7]. Благодаря этим свойствам кислоты используются в пищевой и фармацевтической промышленности, а также в традиционной китайской медицине [8]. Один из современных методов получения гидроксикоричных кислот и других фенольных соединений из растительных источников – экстракция [9]. Поэтому знание такого динамического свойства, как самодиффузия соединений в чистых растворителях или смесях, необходимо для их успешного извлечения и последующей обработки. Известно, что растворимость полярных органических соединений в чистом инертном растворителе мала. Однако ее можно многократно увеличить, используя соразтворители, например, ацетон. Показано, что значительное увеличение раствори-

мости связано со специфической сольватацией [10–15]. Логично предположить, что образование водородно-связанных комплексов растворенное вещество – соразтворитель влияет не только на растворимость, но и на самодиффузию растворенного вещества. Ранее нами было показано, что гетероассоциация кофейной и *n*-кумаровой кислот с ацетоном в инертном растворителе влияет на их самодиффузию, а также на химический сдвиг гидроксильных и карбоксильных протонов кислот [16]. Данная работа – продолжение нашего предыдущего исследования и направлена на выявление особенностей поведения феруловой и синаповой кислот, отличающихся друг от друга числом метоксигрупп, в бинарной смеси тетра-хлорметан–ацетон-d6 методом спектроскопии ЯМР.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали феруловую (ALDRICH, 99%) и синаповую кислоты (SIGMA-ALDRICH, ≥98%), тетрахлорметан (SIGMA-ALDRICH, anhydrous, >99.5%), ацетон-d6 (ALDRICH, 99.9% D, 0.03% TMS) без дополнительной очистки. Растворы готовили гравиметрически на весах (AND HR-150AZ) с точностью 0.1 мг. Концентрация кислот в бинарных системах тетрахлорметан–ацетон-d6 составляла $\sim 1 \times 10^{-3}$ мол. доли.

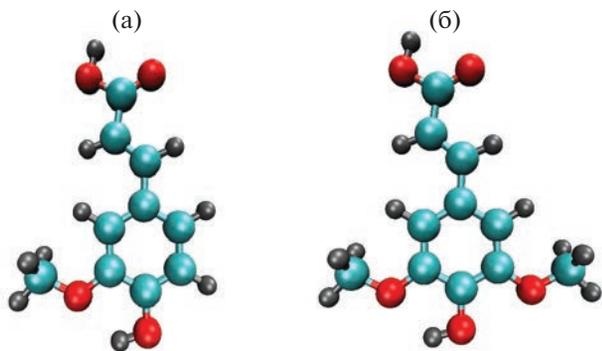


Рис. 1. Молекулы гидроксикоричных кислот: а – феруловая кислота, б – синаповая кислота.

Химические сдвиги и коэффициенты самодиффузии определяли по методике, использованной в работе [16], на спектрометре Bruker Avance III 500 с 5 мм датчиком ТВ1. Данные по самодиффузии получали при использовании программы Bruker dstegr3s для подавления возможной конвекции в образце [17]. Время диффузии во всех измерениях составляло 0.1 с. Длительность градиентных импульсов варьировала в зависимости от состава смеси. Температурную стабильность контролировали блоками Bruker BVT-3000 и BCU-05 с точностью поддержания ± 0.1 К. Погрешность определения коэффициентов самодиффузии не превышала 3%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Самодиффузия остаточного ацетона

Экспериментальное исследование самодиффузии компонентов бинарной системы тетрахлорметан–ацетон представлено в работе [18]. Согласно полученным данным, концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии компонентов смеси увеличиваются с ростом концентрации ацетона. Остаточный ацетон (ОА) – нейдетерированный ацетон в ацетоне-d6 – часть соразтворителя в бинарной системе, таким образом, его самодиффузия может быть отнесена с достаточной степенью точности к самодиффузии как ацетона, так и ацетона-d6. Полученные в данной работе результаты согласуются с приведенными в работах [18, 19]. Как уже было показано в [19], концентрационная зависимость коэффициентов самодиффузии ОА может быть с достаточной степенью точности аппроксимирована уравнением Вайнесовского типа [20] (рис. 2) так же, как и концентрационная зависимость инертного соединения – тетраметилсилана [19, 21]:

$$D_{\text{ОА}} = (D_{\text{ОА}}^{\text{ТХМ}})^{X_{\text{ТХМ}}} (D_{\text{ОА}}^{\text{А-d6}})^{X_{\text{А-d6}}}, \quad (1)$$

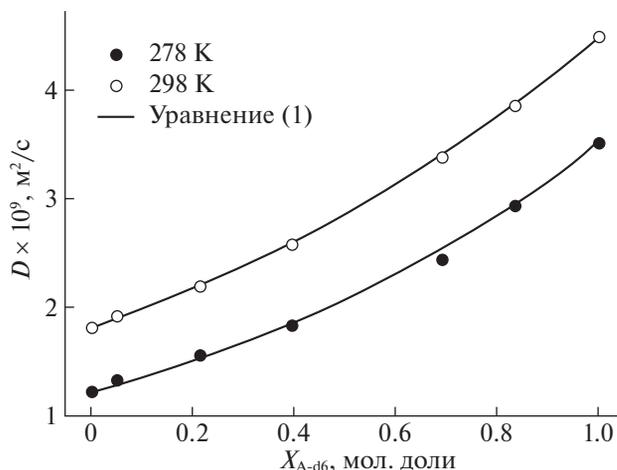


Рис. 2. Зависимости коэффициентов самодиффузии ОА от состава бинарной системы тетрахлорметан–ацетон-d6 при температурах 278 и 298 К ($X_{\text{A-d6}}$ – содержание ацетона-d6).

где $D_{\text{ОА}}^{\text{ТХМ}}$ и $D_{\text{ОА}}^{\text{А-d6}}$ – коэффициенты самодиффузии ОА в чистых растворителях, тетрахлорметане (ТХМ) и ацетоне-d6 (А-d6) соответственно, $X_{\text{ТХМ}}$ и $X_{\text{А-d6}}$ мольные доли соразтворителей. Преимущество уравнения (1) – возможность прогнозировать или аппроксимировать концентрационные зависимости коэффициентов диффузии в простых (неассоциированных) смесях на основании только экспериментальных данных в чистых растворителях. Отсутствие молекулярной ассоциации (в частности самоассоциации ацетона) в бинарной системе тетрахлорметан–ацетон подтверждается результатами, полученными в работе [22]. С учетом данных, представленных в настоящей работе, величины коэффициентов самодиффузии ОА в чистом тетрахлорметане, полученные экстраполяцией уравнением (1), составили $1.22 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ при 278 К и $1.81 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ при 298 К (рис. 2).

Согласно уравнению Стокса–Эйнштейна, коэффициент диффузии частицы в жидкости равен:

$$D = \frac{k_{\text{B}}T}{6\pi\eta\sigma}, \quad (2)$$

где k_{B} – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, η – вязкость растворителя, $\sigma = cfR/6$ – гидродинамический радиус частицы [23], c – числовой фактор, учитывающий разницу в размерах частицы и молекулы растворителя, f – числовой фактор, учитывающий отклонение частицы от сферической формы, R – радиус сферической частицы, имеющей объем исследуемой частицы. Гидродинамический радиус ОА, $\sigma^{\text{ОА}}$, в ацетоне-d6 и тетрахлорметане составил $1.34 \times 10^{-10} \text{ м}$.

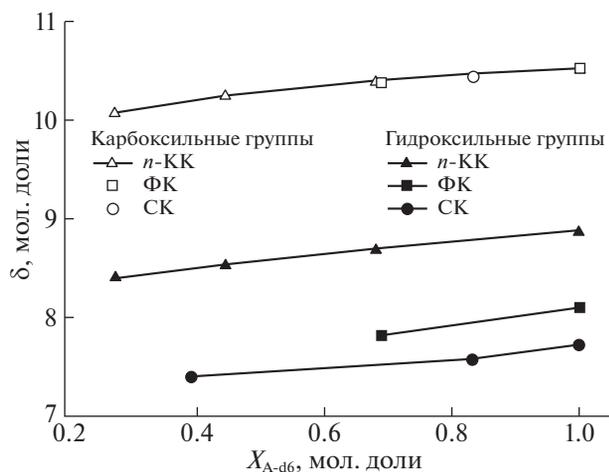


Рис. 3. Химические сдвиги протонов гидроксильных и карбоксильных групп в молекулах кислот при температуре 298 К (X_{A-d6} – содержание ацетона-d6).

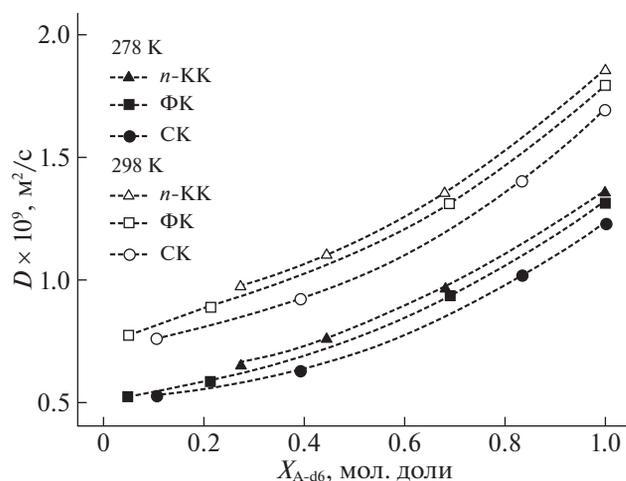


Рис. 4. Зависимости коэффициентов самодиффузии кислот от состава бинарной системы тетрахлолметан–ацетон-d6 при температурах 278 и 298 К (X_{A-d6} – содержание ацетона-d6).

Данные по вязкости чистых растворителей были взяты из работ [24, 25]. Так же, как показано в работе [19], гидродинамический радиус ОА остается постоянным и в смешанном растворителе. Например, гидродинамический радиус ацетона в чистом ацетоне составляет 1.37×10^{-10} м [26] и увеличивается с ростом концентрации хлороформа в системе ацетон–хлороформ, что указывает на гетероассоциацию ацетон–хлороформ.

Самодиффузия кислот

На рис. 3 и 4 представлены химические сдвиги протонов карбоксильных и гидроксильных групп и коэффициенты самодиффузии ФК и СК в бинарном растворителе тетрахлолметан–ацетон-d6 вместе с соответствующими данными для *n*-кумаровой кислоты (*n*-КК), взятыми из работы [16] при температурах 278 и 298 К. Коэффициенты самодиффузии и химические сдвиги протонов кислот в бинарном растворителе с низким содержанием ацетона-d6 не были измерены по причине их плохой растворимости. Как видно из рис. 3, величина химического сдвига протонов карбоксильных групп одинакова для рассматриваемых кислот, что указывает на схожий характер взаимодействия данной группы с растворителем. Различная величина химического сдвига протонов гидроксильных групп кислот связана с количеством метоксигрупп в структуре их молекул.

Коэффициенты самодиффузии кислот были измерены на основе сигналов не участвующих в обмене протонов. Согласно полученным данным, коэффициенты самодиффузии монотонно увеличиваются с ростом температуры и концентрации ацетона-d6 (рис. 4). Следует отметить, что в бинарном растворителе тетрахлолметан–ме-

танол (метанол-d4) наблюдается экстремальное поведение самодиффузии ряда растворенных веществ [19, 27, 28]. Величина коэффициентов самодиффузии кислот в исследованном концентрационном интервале бинарного растворителя располагается в следующем порядке: n -КК > ФК > СК (рис. 3). Данное уменьшение величины коэффициента самодиффузии кислот может быть связано с ростом характеристических размеров и массы молекул за счет дополнительных метоксильных групп в бензольном кольце.

Наличие активных групп в структуре кислот позволяет им образовывать самоассоциаты и гетероассоциаты с растворителем, в данном случае через атом кислорода в молекуле ацетона-d6. Молекулярная ассоциация подтверждается изменением химических сдвигов протонов активных групп (рис. 3) и литературными данными [13–15, 29]. Вместе с тем в эксперименте наблюдался единственный (при фиксированной концентрации бинарного растворителя) коэффициент самодиффузии кислот, что в полидисперсных системах соответствует случаю быстрого обмена. В данных условиях коэффициенты самодиффузии кислот (D_K) могут быть представлены как среднее по коэффициентам самодиффузии их самоассоциатов и гетероассоциатов с растворителем S различного состава [17]:

$$D_K = \sum x_{K,S_j}^K D_{K,S_j}, \quad (3)$$

где x_{K,S_j}^K – доля мономеров кислоты К в ассоциате $K_i S_j$, D_{K,S_j} – коэффициент самодиффузии ассоциата $K_i S_j$. Применяя уравнение Стокса–Эйнштейна (2) для диффузии свободных мономеров

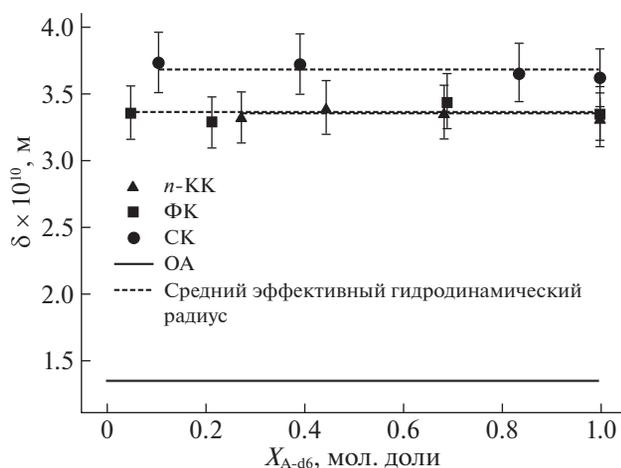


Рис. 5. Эффективные гидродинамические радиусы кислот относительно гидродинамического радиуса OA в бинарной системе тетрахлорметан–ацетон-д6 (X_{A-d6} — содержание ацетона-д6).

и ассоциатов, уравнение (3) можно переписать в виде:

$$D_K = \frac{k_B T}{6\pi\eta} \sum x_{K_i S_j}^K \frac{1}{\sigma_{K_i S_j}}, \quad (4)$$

где $\sigma_{K_i S_j}$ — гидродинамический радиус ассоциата $K_i S_j$, $\sigma_K = 1 / \sum x_{K_i S_j}^K / \sigma_{K_i S_j}$ — эффективный гидродинамический радиус кислоты. Эффективный гидродинамический радиус кислот может выступать как мера степени молекулярной ассоциации.

В отсутствие данных по вязкости (в данном случае бинарного растворителя) эффективный гидродинамический радиус кислот можно рассчитать, записав уравнение Стокса–Эйнштейна в виде [23, 30]:

$$\frac{D_{A^{CT}}}{D_K} = \frac{\sigma_K}{\sigma_{A^{CT}}}, \quad (5)$$

где $D_{A^{CT}} = k_B T / 6\pi\eta\sigma_{A^{CT}}$ и $\sigma_{A^{CT}}$ — коэффициент самодиффузии и гидродинамический радиус соединения A^{CT} , выступающего в качестве стандарта. В данной работе в качестве стандарта использовался OA. Как видно из рис. 5, эффективный гидродинамический радиус кислот в пределах погрешности не зависит от состава смешанного растворителя. Аналогичный эффект наблюдается и для парабенов в данном бинарном растворителе [19]. В отличие от OA, наблюдаемое постоянство эффективного гидродинамического радиуса кислот может быть связано с уменьшением степени гетероассоциации и увеличением степени самоассоциации при изменении состава смешанного растворителя.

Таким образом, экспериментально исследована самодиффузия ряда кислот в смешанном растворителе тетрахлорметан–ацетон-д6 при температурах 278 и 298 К. Установлено, что рассмотренные кислоты характеризуются одинаковым количеством и типом активных функциональных групп в структуре их молекул. Величины химических сдвигов, а также литературные данные [13–15, 29] указывают на схожий характер взаимодействия кислот с растворителем. Согласно полученным результатам, увеличение концентрации ацетона-д6 приводит к росту коэффициентов самодиффузии кислот в бинарном растворителе. Увеличение коэффициента диффузии также наблюдается с уменьшением массы молекул кислот. Вместе с тем эффективный гидродинамический радиус кислот не зависит от состава бинарной смеси. Постоянство эффективного гидродинамического радиуса кислот может указывать на уменьшение их степени гетероассоциации и увеличение степени самоассоциации при росте концентрации инертного растворителя (тетрахлорметана).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00685, <https://rscf.ru/project/22-23-00685/>.

ЯМР-исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования “Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sun Y., Li Sh., Song H. et al. // Natural Product Research. 2006. V. 20 (9). P. 835. <https://doi.org/10.1080/14786410500462579>
2. Ju H.S., Li X.J., Zhao B.L. et al. // Acta Pharmacol. Sin. 1990. V. 11. P. 466.
3. Meng S., Lu Z. J., Zhang Z.N. et al. // Chin. Pharmacol. Bull. 1994. V. 10. P. 439.
4. Kikuzaki H., Hisamoto M., Hirose K. et al. // J. Agricultural and Food Chemistry. 2002. V. 50. P. 2161. <https://doi.org/10.1021/jf011348w>
5. Kumar N., Pruthi V. // Biotechnol. Rep. 2014. V. 4. P. 86.
6. El-Seedi H.R., El-Said A.M.A., Khalifa S.A.M. et al. // J. Agric. Food Chem. 2012. V. 60. P. 10877. <https://doi.org/10.1021/jf301807g>
7. Puupponen-Pimia R., Nohynek L., Alakomi H.-L. et al. // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2005. V. 67. P. 8. <https://doi.org/10.1007/s00253-004-1817-x>
8. Lay H.L., Shih I.J., Yeh C.H. et al. // J. Food Drug Anal. 2000. V. 8. P. 304.
9. Pereira C.G., Meireles M.A.A. // Food Bioprocess Technol. 2010 V. 3. P. 340. <https://doi.org/10.1007/s11947-009-0263-2>
10. Yamamoto M., Iwai Y., Nakajima T. et al. // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. P. 3525. <https://doi.org/10.1021/jp984604p>

11. *Ke J., Jin Sh., Han B. et al.* // J. Supercrit. Fluids. 1997. V. 11. P. 53.
[https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(97\)00029-6](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(97)00029-6)
12. *Gohres J.L., Shukla C.L., Popov A.V. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2008. V. 112. P. 14993.
<https://doi.org/10.1021/jp806135s>
13. *Gurina D.L., Antipova M.L., Odintsova E.G. et al.* // J. Supercrit. Fluids. 2018. V. 139. P. 19.
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.05.004>
14. *Gurina D.L., Antipova M.L., Odintsova E.G. et al.* // Ibid. 2017. V. 126. P. 47.
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.02.008>
15. *Gurina D.L., Odintsova E.G., Golubev V.A. et al.* // Ibid. 2017. V. 124. P. 50.
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.01.012>
16. *Golubev V.A., Gurina D.L.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. P. 447.
<https://doi.org/10.1134/S0036024419030075>
17. *Price W.S.* NMR Studies of Translational Motion: Principles and Applications. Cambridge University Press: Cambridge, 2009. 393 p.
18. *Hardt A.P., Anderson D.K., Rathbun R. et al.* // J. Phys. Chem. 1959. V. 63. P. 2059.
<https://doi.org/10.1021/j150582a021>
19. *Golubev V.A., Gurina D.L.* // J. Mol. Liq. 2019. V. 283. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.03.038>
20. *Vignes A.* // Ind. Eng. Chem. Fundam. 1966. V. 5. P. 189.
<https://doi.org/10.1021/i160018a007>
21. *Golubev V.A.* // J. Mol. Liq. 2020. V. 305. P. 112813.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112813>
22. *Monakhova Yu.B., Pozharov M.V., Zakharova T.V. et al.* // J. Solution. Chem. 2014. V. 43. P. 1963.
<https://doi.org/10.1007/s10953-014-0249-1>
23. *Macchioni A., Ciancaleoni G., Zuccaccia C., Zuccaccia D.* // Chem. Soc. Rev. 2008. V. 37. P. 479.
<https://doi.org/10.1039/B615067P>
24. *Крестов Г.А., Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С.* Физико-химические свойства бинарных растворителей. Л.: Химия, 1988. 688 с.
25. *Holz M., Mao X., Seiferling D.* // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. P. 669.
<https://doi.org/10.1063/1.470863>
26. *Golubev V.A., Gurina D.L., Kumeev R.S.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. V. 92. P. 75.
<https://doi.org/10.1134/S0036024418010090>
27. *Golubev V.A., Kumeev R.S., Gurina D.L. et al.* // J. Mol. Liq. 2017. V. 241. P. 922.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.06.102>
28. *Golubev V.A.* // Ibid. 2018. V. 264. P. 314.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.05.083>
29. *Golubev V.A., Gurina D.L.* // Ibid. 2021. V. 326. P. 115230.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.115230>
30. *Cabrita E.J., Berger S.* // Magn. Reson. Chem. 2001. V. 39. P. 142.
<https://doi.org/10.1002/mrc.917>