_____ ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ____ РАСТВОРОВ

УДК 541.8

КОЭФФИЦИЕНТЫ САМОДИФФУЗИИ КУМАРОВОЙ И КОФЕЙНОЙ КИСЛОТ В СМЕСЯХ ТЕТРАХЛОРМЕТАН-АЦЕТОН-d6

© 2019 г. В. А. Голубев^{а,*}, Д. Л. Гурина^а

^а Российская академия наук, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова, Иваново, Россия *e-mail: vag@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 22.05.2018 г.

Методом спинового эха ¹Н ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля исследована самодиффузия *n*-кумаровой и кофейной кислот в бинарном растворителе тетрахлорметан—ацетон-d6 при температурах 278, 298 К и малой концентрации растворенного вещества. Согласно полученным данным величина коэффициентов самодиффузии для кофейной кислоты ниже, чем для *n*-кумаровой кислоты. Рассчитанные из уравнения Стокса—Эйнштейна гидродинамические радиусы кислот ниже в тетрахлорметане, чем в ацетоне-d6. Данное поведение связано с увеличением степени гетероассоциации кислота—ацетон. Молекулярная ассоциация проявляет себя также в изменении химических сдвигов протонов карбоксильной и гидроксильной групп в молекулах исследуемых кислот.

Ключевые слова: самодиффузия, гидродинамический радиус, *n*-кумаровая кислота, кофейная кислота, тетрахлорметан, ацетон-d6

DOI: 10.1134/S0044453719030075

Гидроксикоричные кислоты представляют собой большой класс фенольных соединений, включая кофейную, *n*-кумаровую, феруловую, синаповую кислоты. Данные соединения содержатся во многих вилах растений и, облалая антиоксидантной, противовоспалительной, антимикробной, гепатопротекторной активностью, имеют большое значение для биомедицины [1-3]. Известно, что электронные взаимодействия и образование водородных связей гидроксильными и карбоксильными группами оказывают влияние на физико-химические свойства фенольных кислот [4-6]. Если в инертном растворителе, например, в сверхкритическом диоксиде углерода или тетрахлорметане гидроксикоричные кислоты имеют низкую растворимость (порядка 10⁻⁷ мол. доли), то при добавлении полярного сорастворителя (который может выступать в роли донора и/или акцептора протона, например, метанол или ацетон), растворимость резко возрастает, что связывают с сильными взаимодействиями между растворенным веществом и сорастворителем посредством образования водородной связи через карбоксильный и гидроксильный протоны [7–9]. В данной работе методами ¹Н ЯМР-спектроскопии впервые проведено исследование гетероассоциации *п*-кумаровой и кофейной кислот в смесях инертного (тетрахлорметан) и полярного (ацетон) растворителей, измерены химические сдвиги протонов и коэффициенты самодиффузии кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались тетрахлорметан (SIGMA-ALDRICH, anhydrous, >99.5%), ацетонd6 (ALDRICH, 99.9% D, 0.03% TMS), кофейная и *n*-кумаровая кислоты (SIGMA ≥98%, HPLC) без дополнительной очистки. Растворы готовились гравиметрически на весах марки AND HR-150AZ с точностью 0.1 мг.

Измерения химических сдвигов и коэффициентов самодиффузии были выполнены на спектрометре Bruker Avance III 500 BioSpin с датчиком TBI при использовании 5 мм стандартных ампул. Данные по самодиффузии были получены при использовании программы Bruker dstegp3s для подавления возможной конвекции в образце [10, 11]. Время диффузии во всех измерениях составляло 0.1 с. Длительность градиентных импульсов варьировалась в зависимости от состава смеси и растворенного вещества. Температура калибровалась стандартными образцами метанола и этиленгликоля. Температурная стабильность контролировалась блоками Bruker BVT-3000 и BCU-05 с точностью поддержания ±0.1 К. Погрешность в воспроизводимости коэффициентов самодиффузии не превышала 3%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Коэффициенты самодиффузии и химические сдвиги протонов кофейной и *n*-кумаровой кислот были измерены в смешанном растворителе тетра-



Рис. 1. Концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии *n*-кумаровой и кофейной кислот в смеси тетрахлорметан – ацетон-d6 (*x*_A – мольная доля ацетона, сплошная линия – уравнение (1)).

хлорметан — ацетон-d6 при температурах 278, 298 К и малой концентрации растворенного вещества. Концентрация кислот во всех растворах не превышала 1×10^{-3} мольной доли. Коэффициенты самодиффузии и химические сдвиги протонов кислот в тетрахлорметане не были получены по причине их плохой растворимости в данном растворителе.

Согласно полученным данным коэффициенты самодиффузии увеличиваются с ростом температуры и концентрации ацетона-d6 (рис. 1). Следует отметить, что увеличение концентрации менее вязкого компонента не всегда приводит к увеличению коэффициента самодиффузии. Примером является система тетрахлорметан—метанол, для которой наблюдается минимум концентрационной зависимости коэффициентов самодиффузии [11, 12]. Величина коэффициентов самодиффузии кофейной кислоты ниже соответствующей величины для *n*-кумаровой кислоты (рис. 1).

Концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии в пределах экспериментальной ошибки были описаны уравнением типа [13]:

$$(D_K^1)^{X_K^1} (D_K^2)^{X_K^2},$$
 (1)

где D_K^i — коэффициент самодиффузии растворенного вещества *K* в чистом растворителе *i*, X_K^i мольная доля растворителя *i* в бинарном растворителе. Величина коэффициента самодиффузии в тетрахлорметане, $D_K^{CCl_4}$, была получена путем минимизации функции

$$\Delta_D = \left[\sum (D_K^{\text{эксп}} - D_K^{\text{расч}})^2 / (m-n)\right]^{1/2}, \qquad (2)$$

где $D_{K}^{3\kappa cn}$ — экспериментально наблюдаемое значе-

ние коэффициента самодиффузии, $D_K^{\text{расч}}$ – значение коэффициента самодиффузии, рассчитанное по уравнению (1), m – число экспериментальных точек, n – число варьируемых параметров, и составила 0.485 и 0.424 при 278 К и 0.734 и 0.668 × $\times 10^{-9}$ м²/с при 298 К для *n*-кумаровой и кофейной кислот соответственно (рис. 1).

Кофейная и *п*-кумаровая кислоты, имеющие в структуре молекулы карбоксильную и гидроксильные группы, способны образовывать гетероассоциаты с растворителем через атом кислорода в молекуле ацетона. Меньшее значение коэффишиента самолиффузии кофейной кислоты может быть связано как с ее большими характеристическими размерами, так и большей склонностью к молекулярной ассоциации за счет дополнительной ОН группы в бензольном кольце. На изменение степени молекулярной ассоциации кислот указывает изменение химических сдвигов протонов в молекулах растворенных веществ при увеличении концентрации ацетона-d6. Как видно из рис. 2 изменение степени молекулярной ассоциации и величина химического сдвига одинаковые для карбоксильной группы. Для протонов ОН групп в бензольном кольце наблюдается разная зависимость и разная величина химических слвигов, определяемая дополнительной ОН группой в структуре молекулы кофейной кислоты. При концентрации ацетона-d6 больше 0.7 мольной доли наблюдаются отдельные сигналы протонов от двух гидроксильных групп в молекуле кофейной кислоты. Это может быть связано с наличием внутримолекулярной водородной связи между гидроксильными группами [6].

При наличии молекулярной ассоциации, во всех экспериментах наблюдался единственный коэффициент самодиффузии кислот, что в полидисперсных системах соответствует случаю быстрого обмена [10]. В данных условиях наблюдаемый коэффициент самодиффузии кислот (К) может быть представлен как среднее по коэффициентам самодиффузии их ассоциатов (самоассоциатов и гетероассоциатов с ацетоном-d6) различного вида [10, 11, 14, 15]:

$$D_K = \sum x_{K_i S_j}^K D_{K_i S_j},\tag{3}$$

где $x_{K_iS_j}^K$ – доля мономеров компонента K в ассоциате K_iS_j , $D_{K_iS_j}$ – коэффициент самодиффузии ассоциата K_iS_j .

Согласно уравнению Стокса–Эйнштейна (4), коэффициент диффузии частицы в жидкости равен:

$$D = \frac{k_{\rm B}T}{6\pi\eta R},\tag{4}$$

где $k_{\rm B}$ — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, R — гидродинамический радиус частицы, η — вязкость растворителя. Если уравнение Стокса—Эйнштейна справедливо для диффузии ассоциата, тогда уравнение (3) можно переписать в виде:

$$D_K = \frac{k_{\rm B}T}{6\pi\eta} \sum x_{K_i S_j}^K \frac{1}{\sigma_{K_i S_j}},\tag{5}$$

где $\sigma_{K_i S_i}$ – гидродинамический радиус ассоциата *K_iS_i*. Эффективный гидродинамический радиус кислот, $\sigma_K = 1/\sum x_{K,S_i}^K / \sigma_{K,S_i}$, имеет большую величину в ацетоне-d6 (*n*-кумаровая кислота: $\sigma_{n-KK}^{CCl_4}$ = = 3.40 и $\sigma_{n-KK}^{\text{Ac-d6}}$ = 3.71 при 278 К, $\sigma_{n-KK}^{\text{CCl}_4}$ = 3.29 и $\sigma_{n-KK}^{\text{Ac-d6}} = 3.61$ при 298 K; кофейная кислота: $\sigma_{KK}^{\text{CCl}_4} =$ = 3.88 и $\sigma_{KK}^{\text{Ac-d6}}$ = 4.08 при 278 K, $\sigma_{KK}^{\text{CCl}_4}$ = 3.61 и $\sigma_{KK}^{Ac-d6} = 3.93$ при 298 К), что так же подтверждает наличие гетероассоциации растворенного вещества с ацетоном-d6. Данные по вязкости тетрахлорметана и ацетона-d6 были взяты из [16, 17]. Уменьшение гидродинамического радиуса с ростом температуры согласуется с уменьшением степени их молекулярной ассоциации. Уменьшение гидродинамического радиуса в тетрахлорметане так же указывает на наличие самоассоциации кислот, что возможно связано с их плохой растворимостью в инертном растворителе.

В отсутствии данных по вязкости можно оценить относительную степень молекулярной ассоциации, если уравнение Стокса—Эйнштейна записать как [18]:

$$\frac{D_1}{D_2} = \frac{\sigma_2}{\sigma_1}.$$
 (6)

Относительные коэффициенты самодиффузии кислот линейно $(D_{KK}/D_{n-KK} = \sigma_{n-KK}/\sigma_{KK} = ax_{Ac-d6} + b c R > 0.9999)$ увеличиваются с ростом мольной доли ацетона-d6 (a = 0.036, b = 0.874 при 278 К и a = 0.006, b = 0.912 при 298 К). Таким образом, увеличение концентрации ацетона-d6 приводит к более интенсивному росту гидродинамического радиуса *n*-кумаровой кислоты по сравнению с кофейной кислотой, что наиболее выражено при 278 К. Данное поведение также может быть связано с наличием внутримолекулярной водородной связи в молекуле кофейной кислоты.

Таким образом, согласно полученным данным увеличение концентрации ацетона-d6 приводит к монотонному увеличению коэффициентов самодиффузии исследуемых кислот в смешанном растворителе тетрахлорметан—ацетон-d6. Вместе с тем, наблюдается рост гидродинамического радиуса кислот при переходе от тетрахлорметана к



Рис. 2. Концентрационные зависимости химических сдвигов протонов гидроксильной ($\bigcirc u \bullet$) и карбоксильной групп ($\square u \blacksquare$) в молекулах исследуемых кислот при температуре 298 К (x_A – мольная доля ацетона-d6).

ацетону-d6, что указывает на гетероассоциацию кислота—ацетон-d6. Наличие молекулярной ассоциации подтверждается изменением химических сдвигов протонов карбоксильной и гидроксильной групп в молекулах исследуемых соединений. Увеличение относительного коэффициента самодиффузии (или относительного гидродинамического радиуса) кислот, указывает на более интенсивное изменение степени гетероассоциации *n*-кумаровой кислоты при увеличении концентрации ацетона-d6.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ проекта 16-33-60060-мол_а_дк).

ЯМР-исследования выполнены на оборудовании центра коллективного пользования "Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- So-Hee P., Dong-Seok K., Seo-Hyoung P. et al. // Pharmazie. 2008. V. 63. P. 290.
- Llorach R., Espín J.C., Tomás-Barberán F.A., Ferreres F. // J. Agric. Food Chem. 2002. V. 50. P. 3458.
- 3. Kumar N., Pruthi V. // Biotechnol. Rep. 2014. V. 4. P. 86.
- Min J., Meng-Xia X., Dong Z. et al. // J. Mol. Struct. 2004. V. 692. P. 71.
- 5. Trabelsi S.K., Tahar N.B., Abdelhedi R. // Electrochimica Acta. 2004. V. 49. P. 1647.
- 6. Van Besien E., Marques M.P.M. // J. Mol. Struct.: THEOCHEM. 2003. V. 625. P. 265.
- Le Floch F., Tena M.T., Rios A., Valcarcel M. // Talanta. 1998. V. 46. P. 1123.

- 8. Murga R., Sanz M.T., Beltrán S., Cabezas J.L. // J. Supercritical Fluids. 2003. V. 27. P. 239.
- Li H., Wu J., Rempel C.B., Thiyam U. // J. Am. Oil Chem. Soc. 2010. V. 87. P. 1081.
- 10. *Price W.S.* NMR Studies of Translational Motion: Principles and Applications. Cambridge University Press, Cambridge, 2009.
- 11. *Golubev V.A., Kumeev R.S., Gurina D.L. et al.* // J. Mol. Liq. 2017. V. 241. P. 922.
- 12. Oishi Y., Kamei Y., Sumie H. // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. P. 2227.
- 13. Vignes A. // Ind. Eng. Chem. Fundam. 1966. V. 5. P. 189.

- Golubev V.A., Kumeev R.S., Gurina D.L., Nikiforov M.Yu. // Rus. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. № 5. P. 901.
- 15. *Golubev V.A., Gurina D.L., Kumeev R.S.* // Rus. J. Phys. Chem. A. 2018. V. 92. № 1. P. 75.
- Крестов Г.А., Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С. Физико-химические свойства бинарных растворителей. Л.: Химия, 1988. 688 с.
- Holz M., Mao X., Seiferling D. // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. P. 669.
- Macchioni A., Ciancaleoni G., Zuccaccia C., Zuccaccia D. // Chem. Soc. Rev. 2008. V. 37. P. 479.