



Сравнительная адсорбция гидроксипроизводных *транс*-стильбена и бензола на нанодисперсном аэрогеле Al_2O_3

Колотилов П.Н., Полунин К.Е., Полунина И.А., Ларин А.В.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

Аннотация

Статическим методом измерены изотермы адсорбции гидроксипроизводных *транс*-стильбена и бензола из смеси *n*-гексана и этилацетата на нанодисперсном аэрогеле оксида алюминия. Показано, что полученные изотермы адсорбции хорошо аппроксимируются уравнением Фрейндлиха для модели локализованной адсорбции на энергетически неоднородных центрах. Обнаружено, что адсорбция гидроксипроизводных *транс*-стильбена на оксиде алюминия выше соответствующих гидроксипроизводных бензола

Введение

Исследование адсорбционного взаимодействия полифенольных соединений с твердой дисперсной фазой проводится преимущественно методами жидкостной хроматографии с обращенными фазами из водно-органических растворов [1-2]. Равновесная адсорбция таких фенольных соединений, как гидроксистильбены, из органических растворителей на оксидах металлов статическими методами ранее практически не исследовалась. Это обусловлено малой доступностью растительных стильбеноидов и нераспространенностью композиционных препаратов на их основе. Однако благодаря открытию уникальных антивирусных, кардиопротекторных и противораковых свойств натуральных полигидроксистильбенов типа резвератрола, пицеатаннола и рапонтигенина, интерес к изучению физико-химических свойств стильбеноидов во всем мире значительно повысился [3-4]. Были разработаны эффективные методы тотального синтеза функциональных производных *транс*-стильбена (стильбеноидов) из дешевого сырья [5]; появились биологически активные добавки и препараты на основе резвератрола; стильбеноиды стали коммерчески доступными. Их применение в таблетированных лекарственных формах или в косметических средствах предполагает использование наполнителей и пигментов, поэтому исследование процессов межфазных взаимодействий в модельных системах является наиболее перспективным подходом, позволяющим не только прогнозировать свойства реальных композитов, но и оптимизировать их состав, физико-химические и эксплуатационные свойства.

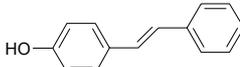
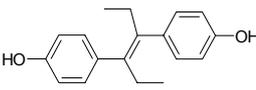
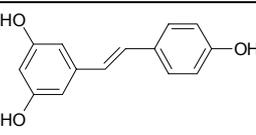
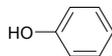
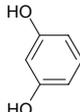
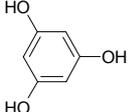
Цель работы – изучение равновесной адсорбции гидроксипроизводных *транс*-стильбена и бензола (стильбеноидов и фенолов) из органических растворителей на нанодисперсном аэрогеле оксида алюминия и выявление закономерностей межфазных взаимодействий в данных системах.

Эксперимент

В качестве адсорбента был выбран аэрогель марки AluC непористого нанодисперсного оксида алюминия фирмы Degussa с размером первичных частиц 12 нм. Этот аэрогель широко используется в производстве медицинской и косметической продукции. Перед использованием в эксперименте адсорбент высушивался 5 ч при температуре 200°C для удаления избытка влаги. Величина удельной поверхности дегидратированного Al₂O₃ рассчитанная по методу БЭТ из изотермы низкотемпературной адсорбции азота, составила 100 м²/г.

Структурные формулы адсорбатов – гидроксипроизводных *транс*-стильбена и бензола, приведены в табл. 1. Все исследуемые вещества от фирм Acgus (Россия) и Sigma (США) имели 98-99% чистоты. В качестве растворителя использовалась смесь *n*-гексана с этилацетатом в объемном отношении 1:1; оба вещества от фирмы Merck (Германия) имели маркировку «for HPLC».

Таблица 1. Физико-химические свойства стильбеноидов и фенолов

№	Название соединения	Структурная формула	Максимум поглощения, нм
1	<i>транс</i> -4-гидроксистильбен C ₁₄ H ₁₂ O		319
2	<i>ТРАНС</i> -А,А'-ДИЭТИЛ-4,4'-ДИГИДРОКСИСТИЛЬБЕН (диэтилстильбэстрол) C ₁₈ H ₂₀ O ₂		295
3	<i>транс</i> -3,5,4'-тригидроксистильбен (резвератрол) C ₁₄ H ₁₂ O ₃		326
4	гидроксibenзол (фенол) C ₆ H ₆ O		272
5	1,3-дигидроксibenзол (резорцин) C ₆ H ₆ O ₂		275
6	1,3,5-тригидроксibenзол (флороглюцин) C ₆ H ₆ O ₃		280

Обсуждение результатов

Как видно на рис. 1-2, экспериментальные изотермы адсорбции гидроксипроизводных бензола и стильбена представляют собой выпуклые кривые с выходом на плато при равновесных концентрациях 10 – 28 ммоль/л, которые относятся к I типу изотерм адсорбции по классификации [6]. Кривизна изотерм адсорбции и величина адсорбции стильбеноидов увеличиваются с увеличением количества функциональных OH групп, что хорошо видно на рис.2. Емкость монослоев гидроксистильбенов на Al₂O₃, рассчитанная по уравнению Ленгмюра, изменяется от 0,1 до 0,15 мкмоль/г при адсорбции стильбенов, содержащих от одной до трех OH групп в составе молекулы. Это свидетельствует о важной роли OH групп стильбеноидов в механизме их адсорбционного взаимодействия с гидроксильной поверхностью Al₂O₃.

При исследовании методом ВЭЖХ хроматографического удерживания стильбеноидов на силикагеле в [7] было предложено моделировать молекулы гидроксисти́льбенов их аналогами из ряда гидроксibenзолов. На рис. 2-3 сопоставлены изотермы адсорбции стильбеноидов и фенолов на Al_2O_3 . Изотермы адсорбции полифенольных соединений, имеющих одинаковое число гидроксильных групп, ведут себя симбатно, и изотермы адсорбции каждой такой пары веществ стильбеноид / фенол довольно близки друг к другу.

Как видно на рис. 1-2, в каждой паре стильбен – фенол с одинаковым количеством ОН групп адсорбция фенола на Al_2O_3 выше адсорбции соответствующего стильбеноида. Величины адсорбции при выходе на плато изменяются от 0,11 и 0,10 ммоль/г для фенола и моногидроксисти́льбена до 0,25 и 0,15 ммоль/г для флороглюцина и резвератрола, соответственно. При этом адсорбция тригидроксипроизводных стильбена и бензола отличается в 2 раза. Таким образом, при адсорбции на амфотерном Al_2O_3 с преобладающими основными свойствами преимущественно обладают полифенолы.

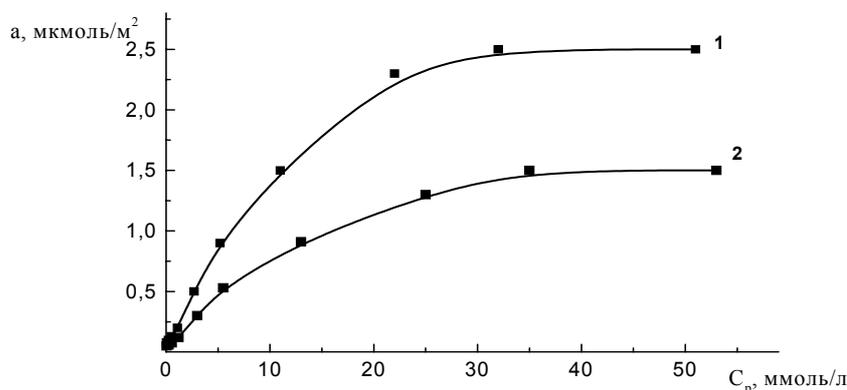


Рис. 1. Изотермы адсорбции флороглюцина (1) и резвератрола (2) из смеси *n*-гексана и этилацетата (1:1) на поверхности Al_2O_3 .

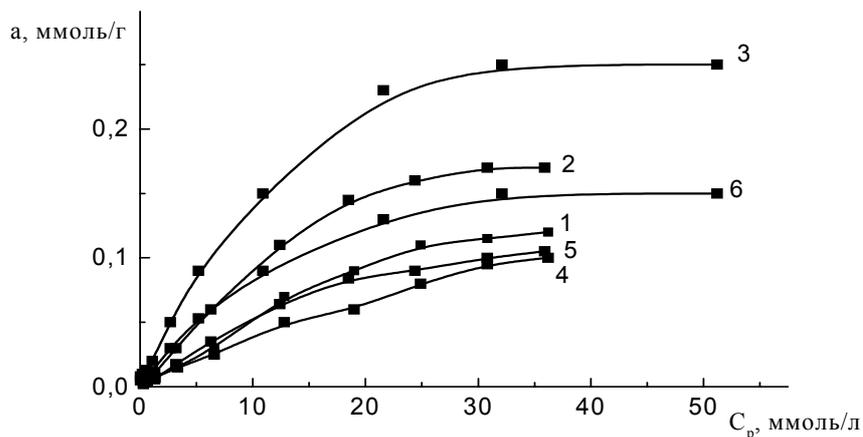


Рис. 2. Изотермы адсорбции фенола (1), резорцина (2), флороглюцина (3), 4-гидроксисти́льбена (4), диэтилсти́льбэстрола (5) и резвератрола (6) из смеси *n*-гексана и этилацетата (1:1) на поверхности Al_2O_3 .

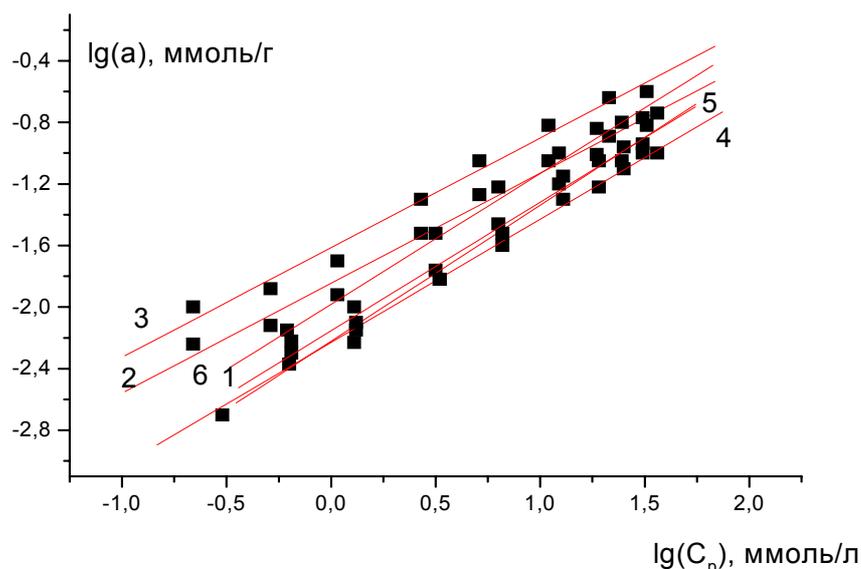


Рис. 3. Изотермы адсорбции в координатах уравнения Фрейндлиха для фенола (1), резорцина(2), флороглуцина (3), 4-гидроксистильбена (4), диэтилстильбэстрола (5) и резвератрола (6) из смеси *n*-гексана и этилацетата (1:1) на поверхности Al_2O_3

Изотермы адсорбции, приведенные на рис. 2, не совсем удовлетворительно аппроксимируются уравнением Ленгмюра для мономолекулярной адсорбции на поверхности с энергетически однородными центрами – коэффициенты корреляции r^2 равны 0,96–0,98. В некоторых случаях величины предельной адсорбции a_m , рассчитанные по уравнению Ленгмюра, сильно отличаются от величин равновесной адсорбции, которые оценивали по выходу изотерм адсорбции на плато [6].

Более удовлетворительные результаты дает использование модели Фрейндлиха для локализованной адсорбции на поверхности с энергетически неоднородными центрами [6]. На рис. 3 приведены линеаризованные формы изотерм адсорбции гидроксипроизводных стильбена и бензола на оксиде алюминия в координатах уравнения Фрейндлиха $lg(a_m) = a lg(C_p) - b$. Здесь изотермы стильбеноидов и фенолов группируются рядом друг с другом в соответствии с одинаковым числом гидроксильных групп в составе молекулы.

Ранее те же закономерности наблюдались нами для фенолов и стильбеноидов в области весьма малых концентраций, исследованных методом нормально-фазовой жидкостной хроматографии [7-9]. Результаты, полученные в данной работе, позволяют в сотни раз расширить область аппроксимации гидроксистильбенов фенолами с одинаковым количеством функциональных групп.

В табл. 2 приведены коэффициенты уравнения Фрейндлиха, рассчитанные на основании экспериментальных изотерм адсорбции гидроксипроизводных бензола и стильбена из смеси *n*-гексана и этилацетата на Al_2O_3 .

Таблица 2. Коэффициенты уравнения Фрейндлиха, рассчитанные из экспериментальных изотерм адсорбции фенольных соединений на Al_2O_3 из смеси *n*-гексана и этилацетата (1:1)

№	Название	$lg(a_m) = a \cdot lg(C_p) - b$	
		<i>a</i>	<i>b</i>
1	Гидроксистильбен	0.80	2.93
2	Диэтилстильбэстрол	0.85	2.21
3	Резвератрол	0.68	1.84
4	Фенол	0.84	2.15
5	Резорцин	0.86	2.00
6	Флороглуцин	0.71	1.60

Обнаружено, что во всех случаях коэффициент корреляции r^2 был не ниже 0.99. Такая систематизация и накопление базы данных по адсорбции веществ из смеси растворителей может быть весьма полезна при оптимизации процессов разделения и выделения конечных продуктов из сложных многокомпонентных смесей методами препаративной хроматографии с нормальными фазами.

При сравнении молекул гидроксистильбенов и гидроксibenзолов, приведенных в табл. 1, легко заметить, что при одинаковом количестве ОН групп, их молекулы отличаются количеством бензольных колец и наличием этиленового фрагмента углеводородного радикала. Согласно данным [10-11], олефины, полиены, ароматические соединения способны к специфическому взаимодействию с протонодонорными и электроноакцепторными центрами поверхности оксидов. Например, в [11] методом жидкостной хроматографии было показано, что удерживание ароматических соединений на поверхности силикагеля увеличивается с увеличением количества бензольных колец в молекуле или с увеличением степени ее ароматичности. При исследовании сравнительной адсорбции фенолов и стильбеноидов на силикагеле методом ВЭЖХ нами было установлено, что величина удерживания моногидроксипроизводного стильбена, действительно, несколько больше, чем у фенола при одном и том же значении мольной доли X_m ; однако ди- и тригидроксистильбены удерживаются слабее ди- и тригидроксibenзолов [8]. Это объясняли разницей в протоноакцепторных свойствах сравниваемых соединений, что существенно при адсорбции на поверхности силикагеля с выраженными кислотными свойствами. При адсорбции на амфотерном оксиде алюминия с выраженными основными свойствами, как было показано выше, адсорбция фенолов во всех случаях превышала адсорбцию стильбеноидов. Для объяснения наблюдаемой закономерности было проведено исследование зависимости величины адсорбции *транс*-стильбена, моделирующего поведение углеводородного радикала стильбеноидов, на оксидах кремния, алюминия и титана в расчете на 1 м^2 их поверхности (рис. 4).

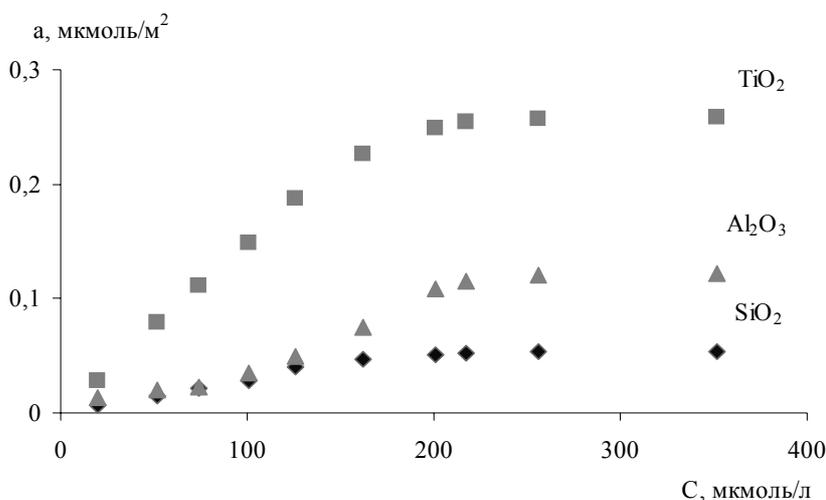


Рис. 4. Изотермы адсорбции *транс*-стильбена из *n*-гексана на оксидах титана, алюминия и кремния

Как видно на рис.4, наиболее сильное адсорбционное взаимодействие наблюдается в системе *транс*-стильбен – TiO_2 , на поверхности которого имеются кислотные и основные ОН группы, а также апротонные центры. Адсорбция *транс*-стильбена на SiO_2 минимальна. Таким образом, углеводородный фрагмент молекул стильбеноидов оказывается очень чувствителен к химии поверхности оксидов и вносит заметный вклад в суммарную энергию взаимодействия молекул с твердой фазой. В частности, адсорбция *транс*-стильбена на Al_2O_3 вдвое выше его адсорбции на SiO_2 в области монослоя, что можно объяснить наличием основных ОН групп и координационно-ненасыщенных ионов Al^{3+} на поверхности Al_2O_3 [12].

Таким образом, адсорбция стильбеноидов чувствительна к наличию ОН групп и электроноакцепторных центров на поверхности оксидов. При сопоставлении молекул фенолов и стильбеноидов можно заметить, что молекулы стильбеноидов имеют значительно большее количество сопряженных двойных связей, чем молекула фенола. Это приводит к обобществлению и рассредоточению π -электронов с образованием подвижной изоэлектронной структуры. Дополнительное сопряжение ароматического ядра со свободной электронной парой кислорода ОН групп усиливает эффект гиперконъюгации в копланарных молекулах и уменьшает величину энергии, необходимой для их электронного возбуждения. Различие в электронной структуре стильбеноидов и фенолов отражается в их электронных спектрах – наблюдается bathochromное смещение максимума полосы УФ поглощения стильбеноидов по сравнению с соответствующими фенолами (табл. 1). В целом, в результате эффекта гиперконъюгации повышаются электронодонорные свойства молекул (основность по Льюису) и их способность к стабилизации фенолят-анионов [13]. Наиболее ярко эти особенности полисопряжения проявляются у стильбеноидов, т.к. для них выше вероятность делокализации отрицательного заряда из-за существования большего количества резонансных структур.

Различие в протонно- и электронодонорных свойствах молекул стильбеноидов и фенолов заметно проявляется при их взаимодействии с компонентами растворителя. в УФ спектрах растворов стильбеноидов в этилацетате значения сдвигов максимума поглощения значительно выше, чем у фенолов (табл. 3). Таким образом, этилацетат, сольватирует молекулы полифенолов, усиливая основность гидроксистильбенов в большей степени, чем фенолов.

Повышенная сольватации молекул стильбенов полярным этилацетатом способствует снижению величины их адсорбции из этого растворителя, по сравнению с неполярным *n*-гексаном, что хорошо видно на рис. 5.

Таблица 3. Максимумы полос поглощения стильбеноидов и фенолов в *n*-гексане и этилацетате

Соединение	Характерные максимумы полос поглощения в растворителях (λ , нм)	
	<i>n</i> -гексан	Этилацетат
Транс-стильбен	294, 306, 318	298, 311, 325
Транс-4-гидроксистильбен	304, 319, 335	306, 321, 336
Диэтилстильбэстрол	286, 295	289, 297
Резвератрол	305, 321, 338	306, 325, 343
Пицеатаннол	305, 326, 345	306, 329, 347
Фенол	272	274
Резорцин	275	277

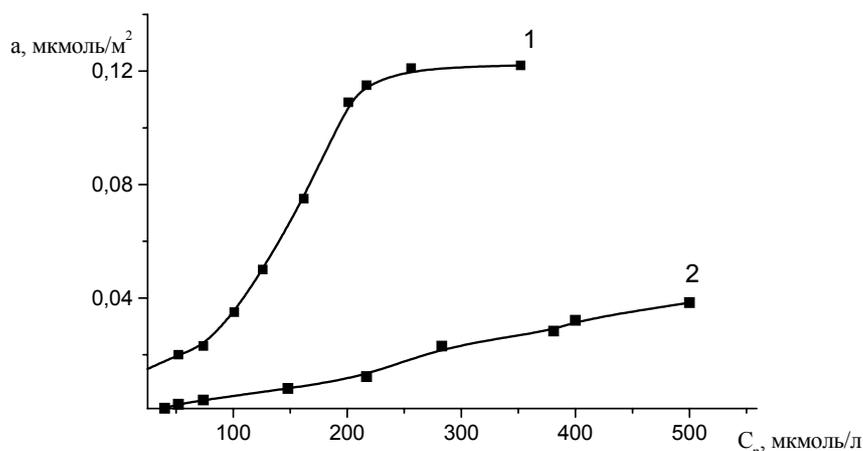


Рис. 5. Изотермы адсорбции *транс*-стильбена из *n*-гексана (1) и этилацетата (2) на поверхности Al_2O_3

Из-за повышенной электронной плотности молекулы стильбеноидов и фенолов склонны к реакциям электрофильного замещения и присоединения, поэтому их взаимодействие с катионами и кислотами Льюиса предпочтительнее, чем взаимодействие с анионами и основаниями Льюиса [10, 13]. Т.е. адсорбция на поверхности Al_2O_3 (и тем более на TiO_2) должна быть больше, чем на силикагеле, что и обнаружено экспериментально.

С другой стороны, при сравнении пары гидроксистильбен – фенол легко заметить, что гидроксистильбен – это фенол с ароматическим заместителем в *пара*-положении. Благодаря эффекту гиперконъюгации, наличие ОН группы во втором бензольном кольце стильбена мгновенно отражается на электронной плотности его первого кольца. Как известно, любая группа в ароматическом кольце, действующая как донор электронов, приводит к возрастанию активности молекулы по отношению к действию электрофильных реагентов и снижению ее активности к действию нуклеофильных реагентов [13]. Поэтому фенолы сравнительно лучше адсорбируются на более основном Al_2O_3 , чем на силикагеле. В случае полифенолов и полигидроксистильбенов необходимо учитывать согласованность действия заместителей в бензольном кольце, поскольку это существенно отражается на электронодонорных свойствах молекул [11].

Таким образом, адсорбция стильбеноидов и полифенолов на оксидах металлов зависит от электронодонорных свойств молекул, т.е. от их функционализации и степени ароматичности углеводородных радикалов.

Исследование десорбции стильбеноидов с поверхности оксидов позволило установить, что на SiO_2 гидроксистильбены адсорбируются полностью обратимо и легко удаляются с модифицированной поверхности растворителем [9]. Адсорбция гидроксистильбенов на Al_2O_3 частично необратима. Поскольку сведений о механизме взаимодействия стильбеноидов с Al_2O_3 в литературе не обнаружено, то можно только предположить, что происходит химическое взаимодействие молекул гидроксистильбенов с поверхностными основными ОН группами и координационно-ненасыщенными ионами Al^{3+} [10, 12]. Подтвердить или опровергнуть это предположение можно будет только после идентификации поверхностных соединений другими методами физико-химических исследований, например, ИК-фурье-спектроскопии и термодесорбционной хромато-масс-спектрометрии.

Заключение

Статическим методом измерены изотермы адсорбции гидроксипроизводных *транс*-стильбена и бензола из смеси *n*-гексана с этилацетатом (1:1) на нанодисперсном непористом аэрогеле оксида алюминия.

Показано, что экспериментальные изотермы адсорбции хорошо аппроксимируются уравнением Фрейндлиха для модели локализованной адсорбции на энергетически неоднородных центрах.

Обнаружено, что величина адсорбции стильбеноидов на Al_2O_3 увеличивается с увеличением количества ОН групп в молекулах ($n = 1 \div 4$) и протекает частично необратимо. Адсорбция стильбеноидов и фенолов с одинаковым количеством ОН групп изменяется практически симбатно.

Проведено сопоставление адсорбции стильбеноидов и фенолов на Al_2O_3 . Показано, что адсорбция гидроксипроизводных бензола на Al_2O_3 выше адсорбции гидроксипроизводных *транс*-стильбена с тем же количеством ОН групп. Предложено объяснение обнаруженных зависимостей на основании анализа кислотно-основных свойств адсорбента и адсорбатов.

Работа поддержана грантами РФФИ (№ 06-03-33185) и Фонда содействия отечественной науке.

Список литературы

1. Кочетова М.В., Семенистая Е.Н., Ларионов О.Г., Ревина А.А. Определение биологически активных фенолов и полифенолов в различных объектах методами хроматографии // Успехи химии. 2007. Т.76. № 1. С. 88-101.
2. Высокоэффективная жидкостная хроматография в биохимии: Пер. с англ. / Под ред. А.Хеншен, К.-П. Хупе, Ф. Лотшпайх и др. М.: Мир, 1988. С.688.
3. Jang M., Cai L., Pezzuto J.M., et al. Cancer chemopreventive activity of resveratrol, a natural product derived from grapes // Science. 1997. V. 275. P. 218-220.
4. Jang D.S., Kang B.S., Ryu S.Y., et al. Inhibitory effects of resveratrol on oxygen radical production // Biochem. Pharmacology. 1999 V. 57. P. 705-712.
5. Polunin K.E., Schmalz H.-G. η^6 -Arene-Tricarbonylchromium Complexes in the Syntheses of *trans*-Resveratrol and Pinostilbene // Mendeleev Communications. 2002. N. 5. P. 178-180.
6. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. С.247.
7. Ларин А.В., Полуниин К.Е. Сравнительное удерживание резвератрола и флороглюцина в прямофазной хроматографии // Сорбционные и хроматографические процессы. 2003. Т.3. Вып. 3. С. 268-271.
8. Полуниин К.Е., Полунина И.А., Ролдугин В.И. Влияние строения стильбеноидов на их взаимодействие с силикагелем // Сорбционные и хроматографические процессы. 2003. Т.3. Вып. 5. С. 567-577.
9. Полуниин К.Е., Колотилов П.Н., Полунина И.А. Взаимодействие стильбеноидов с поверхностью силикагеля в органических средах // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т.7. Вып. 3. С.389-396.
10. Давыдов А.А. ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. Новосибирск: Наука, 1984. С.242
11. Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986. С.272.
12. The Chemical Physics of Solid Surfaces. V.9. Oxide surfaces. / Ed. D.P. Woodruff. Elsevier: Amsterdam, 2001. P.123.
13. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. М.: Химия, 1977. С.138