



УДК 541.183.546.261.577.112.088.3

Влияние природы растворителя на селективность сорбции α -токоферола на модифицированном клиноптилолите

Котова Д.Л., Васильева С.Ю., Крысанова Т.А., Семенов В.Н.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 26.03.2018 г.

DOI: <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2018.18/503>

Изложены результаты исследования закономерности сорбции α -токоферола на кислотно-активированном и метилированном каркасном алюмосиликате клиноптилолите. Выявлено влияние полярности растворителя, природы реакционных центров и их доступности на равновесные характеристики адсорбции α -токоферола на клиноптилолите. Установлено, что кислотно-активированный сорбент обладает повышенным сродством к молекулам α -токоферола из этанольного раствора. Большую селективность метилированный сорбент к α -токоферолу проявляет при адсорбции из гексана.

Ключевые слова: клиноптилолит, сорбция, витамин E

Influence of the nature of the solvent on the selectivity of the sorption of α -tocopherol on modified clinoptilolite

Kotova D.L., Vasilieva S.Yu., Krysanova T.A., Semenov V.N.

Voronezh State University, Voronezh

One of the areas of application of aluminosilicates is the development of carriers of drugs and vitamins with prolonged action. The mechanism of fixing BAS on the surface is influenced by both the properties of the solvent and the hydrophilic-hydrophobic balance of the adsorbent and adsorbate. It is of interest to establish the influence of the polarity of the solvent on the adsorption of a fat-soluble vitamin, in particular α -tocopherol, on a modified clinoptilolite with different degrees of hydrophobicity.

In the work, vitamin E (α -tocopherol) from Sigma (Germany) was used. As a sorbent, frame aluminosilicate clinoptilolite (deposit of the Subpolar Ural Ugra), recommended as an enterosorbent Klimont, was chosen. Adsorption of α -tocopherol was studied on 4 M hydrochloric acid [12] activated and modified with organochlorosilanes (methyldichlorosilane (DMDCA) and trimethylchlorosilane (TMXC)) sorbent [13]. Ethanol, hexane and ethyl acetate were used as solvents. The sorption equilibrium in the system "modified clinoptilolite (fraction 0.02-0.06 mm) - solution of α -tocopherol" was studied at a temperature of 295 ± 2 K under static conditions using the variable concentration method. IR spectra of modified clinoptilolite before and after sorption of α -tocopherol were recorded on a Bruker Equinox 55 spectrometer with Fourier transform in diffuse reflection (DRIFT) mode in the 400-4000 cm^{-1} frequency range.

The paper presents the results of studying the regularity of sorption of α -tocopherol on acid-activated and methylated aluminosilicate framed clinoptilolite. The influence of the polarity of the solvent, the nature of the reaction centers and their availability on the equilibrium adsorption characteristics of α -tocopherol on clinoptilolite is revealed. It has been established that the acid-activated sorbent possesses an increased affinity for α -tocopherol molecules from the ethanol solution. The methylated sorbent is highly selective for α -tocopherol when adsorbed from hexane.

An increase in the selectivity of acid-activated clinoptilolite to vitamin from ethanol was revealed. It has been shown that the adsorption of α -tocopherol on clinoptilolite modified with methyl silanes in-

creases with decreasing polarity of the solvent. The mechanism of vitamin fixation on acid-activated and modified TMHC and DMDCA clinoptilolite was established.

Keywords: clinoptilolite, sorption, vitamin E

Введение

Одним из направлений применения алюмосиликатов является разработка носителей лекарственных препаратов и витаминов с пролонгированным действием [1,2]. Из широкого круга сорбентов на основе неорганических матриц особое внимание заслуживают механически прочные, устойчивые к агрессивным средам, термостабильные, с высокой скоростью массообмена химически модифицированные каркасные алюмосиликаты. Контролируемое изменение структурных и физико-химических свойств каркасного алюмосиликата клиноптилолита при модификации расширяет область его применения для избирательного поглощения биологически активных веществ (БАВ) [3-6].

При адсорбции из растворов на поверхности адсорбента следует учитывать сольватационные эффекты, так как физико-химические свойства растворенного вещества, его реакционную способность определяют процессы сольватации [7- 9]. Взаимодействия адсорбата с реакционными центрами адсорбента будут осуществляться либо в результате непосредственного контакта, либо с участием растворителя. На механизм закрепления БАВ на поверхности, оказывают влияния, как свойства растворителя, так и гидрофильно-гидрофобный баланс адсорбента и адсорбата. Представляет интерес установить влияние полярности растворителя на адсорбцию жирорастворимого витамина, в частности α -токоферола, на модифицированном клиноптилолите, обладающим различной степенью гидрофобности.

Эксперимент

В работе использовали витамин E (α -токоферол) производства фирмы Sigma (Германия). Структурная формула α -токоферола представлена на рис. 1. В качестве сорбента выбран каркасный алюмосиликат клиноптилолит (месторождение Приполярного Урала Югры), рекомендованный в качестве энтеросорбента «Климонт». Отношение Si/Al=3.9 позволяет отнести его к высококремнистым и достаточно устойчивым к действию температуры и кислот природным сорбентам [10,11]. Ранее было установлено, что на нативном клиноптилолите витамин E не адсорбируется. Адсорбцию α -токоферола исследовали на активированном 4 М соляной кислотой [12] и модифицированном органохлорсиланами (метилдихлорсиланом (ДМДХС) и триметилхлорсиланом (ТМХС)) [13].

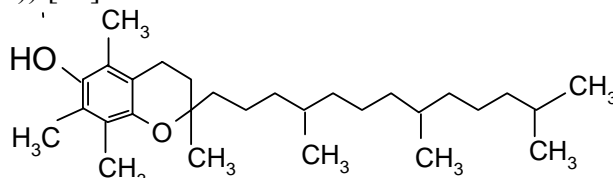


Рис. 1 Структурная формула α -токоферола

В качестве растворителей использовали этиловый спирт, гексан и этилацетат. Авторами работы [14] для характеристики полярности растворителя рекомендовано использовать обобщенный параметр (редуктивный критерий полярности P_N), включающий параметр полярности, предложенный Снайдером (P'), параметр растворимости Гильдебранда (δ_T), диэлектрическую проницаемость (ϵ_r), сольвахромный па-

раметр Дихромата – Райхардта ($E_T(30)$). Для практического удобства максимальное значение критерия полярности для воды принято за 100, минимальное значение критерия для декана принято равным нулю. Для этанола значение параметра P_N составляет 43.97, для этилацетата – 21.84 и для гексана – 0.85. Полярность растворителей изменяется в ряду этанол>этилацетат>гексан.

Сорбционное равновесие в системе «модифицированный клиноптилолит (фракция 0.02-0.06 мм) – раствор α -токоферола» изучали при температуре 295 ± 2 К в статических условиях методом переменных концентраций. Интервал используемых концентраций α -токоферола составил $1.40 \cdot 10^{-2}$ -46.0 ммоль/дм³. Навеску клиноптилолита массой 0.050 ± 0.0002 г в воздушно-сухом состоянии приводили в контакт с 200.0 см³ исследуемого раствора α -токоферола известной концентрации и выдерживали при заданной температуре и постоянном перемешивании в течение 15 часов. Время установления равновесия в исследуемой системе было ранее установлено из кинетического эксперимента. Равновесные фазы разделяли и анализировали на содержание α -токоферола спектрофотометрическим методом на приборе BioSpec-mini фирмы Shimadzu при $\lambda_{\text{этанол}}=292$ нм ($S_T=0.017$), $\lambda_{\text{этилацетат}}=250$ нм ($S_T=0.017$), $\lambda_{\text{гексан}}=242$ нм ($S_T=0.016$). Контроль количества сорбированного α -токоферола устанавливали по разности концентраций раствора до и после контакта с сорбентом.

ИК-спектры модифицированного клиноптилолита до и после сорбции α -токоферола регистрировали на спектрометре Bruker Equinox 55 с Фурье-преобразованием в режиме диффузного отражения (DRIFT) в интервале частот 400-4000 см⁻¹. Для расшифровки спектров использовали литературу [15-17].

Обсуждение результатов

Межфазное распределение α -токоферола в сорбционном процессе на кислотно-активированном и модифицированном органохлорсиланами клиноптилолите из растворителей, обладающих различной полярностью (этанол, этилацетат, гексан) оценивали на основе изотерм сорбции (рис. 2-4). Изотермы сорбции α -токоферола на кислотно-активированном и силилированном алюмосиликате из разных растворителей имеют одинаковый вид и по классификации Джайлса соответствуют S-форме. По номенклатуре ИЮПАК их следует отнести к IV типу. Линейная зависимость адсорбционного параметра и образование плато в области низких концентраций раствора позволяют предположить монослойное закрепление α -токоферола на активных центрах сорбента. Следует учитывать, что для молекулы α -токоферола характерна двойственная реакционная способность вследствие наличия в ее структуре фенольной группы и кислорода хроманового кольца, обеспечивающих гидрофильные свойства, и гидрофобного изопреноидного радикала.

На участие изолированной -Si-OH – группы кислотно-активированного клиноптилолита в образовании водородной связи с фенольным гидроксильным и кислородом хроманового кольца указывает уменьшение интенсивности максимума при 3754 см⁻¹. Для α -токоферола это отмечается в смещении частот колебаний C-O-C связи в ароматическом кольце в низкочастотную область спектра (1220→1120 см⁻¹), уширении максимума поглощения при 3445 см⁻¹ и уменьшении интенсивности полосы поглощения при 3620 см⁻¹, отвечающих фенольной группе витамина. Монослойное закрепление α -токоферола на модифицированном органохлорсиланами сорбенте происходит в результате дисперсионных взаимодействий изопреноидного радикала витамина с метильными группами сорбента. На ИК спектре клиноптилолита это проявляется в смещении полос поглощения, отвечающих соответственно валентным

и деформационным колебаниям $-\text{Si}-\text{C}$ связи, в низкочастотную область спектра ($1454 \rightarrow 1445 \text{ см}^{-1}$ и $1220 \rightarrow 1210 \text{ см}^{-1}$).

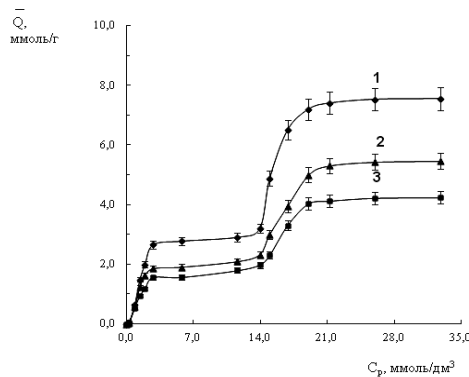


Рис.2 Изотерма адсорбции α -токоферола на кислотно-активированном адсорбенте из: 1 - этанола, 2 - этилацетата, 3 – гексана

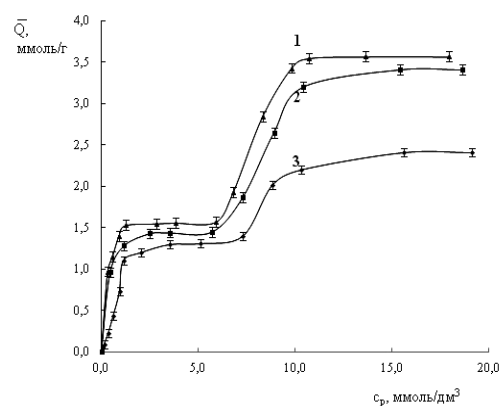


Рис. 3 Изотерма адсорбции α -токоферола на модифицированном ТМХС адсорбенте из: 1- гексана, 2 - этилацетата, 3 – этанола

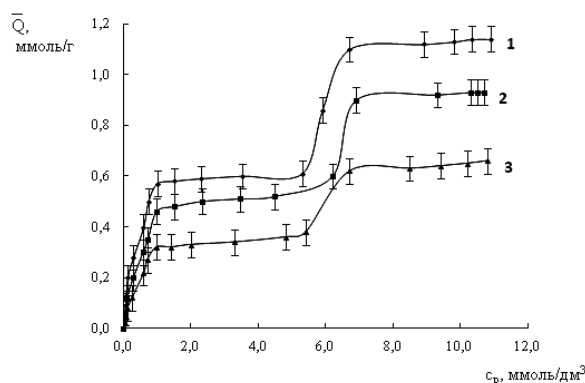


Рис. 4. Изотерма адсорбции α -токоферола на модифицированном ДМДХС адсорбенте из: 1- гексана, 2 - этилацетата, 3 – этанола

Локализация витамина на активных центрах модифицированного клиноптилолита с максимальной вероятностью описывается уравнением Лэнгмюра [12, 18]. Равновесные характеристики сорбции α -токоферола, рассчитанные с применением теории Лэнгмюра, приведены в таблице. Следует отметить, что предельная емкость моно слоя и максимальная сорбционная емкость для силилированного клиноптилолита достигаются при сорбции α -токоферола из раствора меньшей концентрации (рис 3, 4).

Ковалентно иммобилизованные ТМХС и ДМДХС на матрице кислотного сорбента уменьшают поровое пространство и количество изолированных силанольных групп в результате их участия в реакции с модификатором, экранируют оставшиеся свободными $-\text{Si}-\text{OH}$ – группы, изменяют природу реакционных центров и создают стерические ограничения для проникновения α -токоферола в пористое пространство [11,13]. Гидрофобизация поверхности клиноптилолита отражается в снижении равновесных характеристик адсорбции витамина из всех используемых растворителей (таблица). Количество α -токоферола, участвующего в образовании моно слоя, при адсорбции из этанольного раствора на кислотном активированном сорбенте в 2.5 и 9.5 раза больше, чем на модифицированном соответственно ТМХС и ДМДХС (таблица).

Формирование мономолекулярного слоя α -токоферола на модифицированном клиноптилолите приводит к образованию новых сорбционных центров. Возрастание адсорбционного параметра с ростом концентрации раствора α -токоферола (рис. 2-4) обусловлено образованием ассоциатов в результате взаимодействия между изопреноидными радикалами молекул адсорбата [19], что подтверждается ИК спектрами. С увеличением содержания α -токоферола в матрице сорбента наблюдается смещение частот валентных колебаний связей C–H - групп молекулы α -токоферола в низкочастотную область спектра ($2970 \rightarrow 2930 \text{ см}^{-1}$, $2920 \rightarrow 2860 \text{ см}^{-1}$). Фенольные OH – группы витамина, осуществляющие антиоксидантную функцию, остаются свободными и отражаются на спектре в виде полосы поглощения при 3620 см^{-1} .

Таблица. Параметры адсорбции α -токоферола на кислотно-активированном и метилированном клиноптилолите из различных растворителей

Клиноптилолит	Растворитель	\bar{Q}_{mono} ммоль/г, (г/г)	K_L , дм ³ /моль	\bar{Q}_{max} , ммоль/г, (г/г)
Кислотно-активированный	Гексан	1.95 (0.84)	110	4.76 (2.05)
	Этилацетат	2.30 (0.99)	200	5.92 (2.55)
	Этанол	3.32 (1.43)	830	7.55 (3.25)
Модифицированный ТМХС	Гексан	1.55 (0.668)	605	3.57 (1.538)
	Этилацетат	1.44 (0.620)	447	3.41 (1.469)
	Этанол	1.30 (0.560)	65	2.41 (1.038)
Модифицированный ДМДХС	Гексан	0.59 (0.254)	270	1.14 (0.491)
	Этилацетат	0.46 (0.198)	202	0.93 (0.401)
	Этанол	0.35 (0.138)	193	0.66 (0.284)

Изменение полярности растворителя находит отражение в равновесных характеристиках сорбции (таблица). В случае закрепления витамина на кислотно-активированном клиноптилолите адсорбция возрастает с ростом полярности растворителя. При адсорбции α -токоферола на кислотно-активированном клиноптилолите из этанольного раствора максимальный адсорбционный параметр в 1.3 раза превышает его значение из этилацетата и в 1.6 раз из гексана. Молекулы этилацетата и гексана, присутствуя в значительном избытке и ориентируясь в сольватной оболочке витамина, оказывают экранирующее действие по отношению к силанольным группам кислотно-активированного клиноптилолита. Для растворов α -токоферола в этилацетате и гексане в большей степени выражены сольвофобные взаимодействия.

Влияние природы растворителя на равновесные характеристики адсорбции витамина на метилированном клиноптилолите проявляется в меньшей степени (таблица). Обнаружен отличный характер зависимости адсорбции от полярности растворителя. Большая селективность адсорбента к α -токоферолу отмечается при адсорбции из менее полярного растворителя гексана (таблица).

Рассчитанные на основе экспериментальных данных значения свободной энергии Гиббса указывают на уменьшение сродства сорбента к α -токоферолу с ростом гидрофобизации поверхности (рис. 5). При адсорбции α -токоферола на кислотно-активированном клиноптилолите изменение $|\Delta G^0|$ увеличивается с ростом полярности растворителя. Для силилированных сорбентов изменение свободной энергии адсорбции возрастает при переходе к менее полярному растворителю. Полученные результаты свидетельствуют о более выгодном протекании адсорбции α -токоферола на кислотно-активированном клиноптилолите из этанольного раствора,

что является важным результатом, так как для медицинского и пищевого применения в качестве растворителя рекомендованы вода и этиловый спирт.

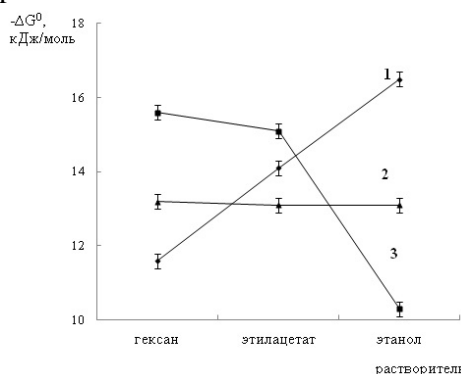


Рис. 5. Зависимость энергии Гиббса мономолекулярной адсорбции α -токоферола от природы растворителя на: 1- кислотно-активированном, 2- модифицированном ДМДХС, 3 – модифицированном ТМХС клиноптилолите

Заключение

Выявлено повышение сродства кислотно-активированного клиноптилолита к витамину из этилового спирта. Показано, что адсорбция альфа-токоферола на модифицированном метилхлорсиланами клиноптилолите возрастает с уменьшением полярности растворителя. Установлен механизм закрепления витамина на кислотно-активированном и модифицированном ТМХС и ДМДХС клиноптилолите. Рассчитанные значения энергии Гиббса свидетельствуют об увеличении селективности сорбента к витамину с уменьшением гидрофобизации поверхности.

Список литературы

1. Farias T. // *Materials Chemistry and Physics*. 2009. Vol. 118. pp. 322-328.
2. Petushrov A., Ndiege N., Salet A. K., Larsen S.C. // *Advances in Molecular Toxicology*. 2010. Vol. 4. pp. 223-262.
1. Sprynskyy M., Golembiewski R., Trykowski G., Buszewski B. // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2010. Vol. 71. pp. 1269-1277.
2. Ciahotny K., Melenova L., Jirglova H. // *Adsorption*. 2006. Vol. 12. pp. 219-226.
3. Farias T., Charles de Menorval L., Zajac J., Rivera A. // *Colloids and Surfaces B: Bionterfaces*. 2010. Vol. 76. pp. 421-426.
4. Rivera A., Farias T. // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2005. Vol. 80. pp. 337-346.
5. Погорелый В.К. // *Коллоидный журнал*. 2007. Т. 69. № 2. С. 226-234.
6. Чуев Г.Н., Базилевский М.В. // *Успехи химии*. 2003. Т. 72. № 9. С. 827-847.
7. Cramer C.J., Truhlar D.G. // *Chem. Rev.* 1999. Vol. 99. pp. 2161.
8. Beyer H.K. // *Molecular Sieves - Science and Technology*. 2002. Vol. 3. pp. 203.
9. Котова Д.Л., Васильева С.Ю., Крысанова Т.А., Реснер Ф. и др. // *Российские нанотехнологии*. 2014 Т. 9. № 9-10. С. 25-29.
10. Kotova D. L., Vasilyeva S. Yu., Krysanova T. A., Zenishcheva A. V. // *Colloid Journal*. 2013. Vol. 75. No 1. pp. 84- 87.
11. Котова Д.Л., Васильева С.Ю., Крысанова Т.А., Хромова А.С. и др. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2015. Т. 51. № 4. С. 351-356.
12. Рудаков О.Б., Востров И.А., Федоров С.В., Филиппов А.А. и др. *Спутник хроматографиста. Методы жидкостной хроматографии*, Воронеж. Изд-во «Водолей». 2004. 528 с.
13. Garcia-Basabe Y., Rodriguez-Iznaga I., Menorval M. // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2010. Vol. 135. pp. 187-196.
14. Sprynskyy M., Golembiewski R., Trykowski G., Buszewski B. // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2010. Vol. 71. pp. 1269-1277.

15. Казыцына Л. А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М. Высш. Школа. 1971. 264 с.

16. Котова Д.Л., Васильева С.Ю., Крысанова Т.А., Семенов В.Н. и др. // *Физикохимия*

поверхности и защита материалов. 2017. Т53. №2. С. 148-152.

17. Sow M., Durocher G. // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 1990. Vol. 54. No 3. pp. 349-365.

References

1. Farias T., *Materials Chemistry and Physics*, 2009, Vol. 118, pp. 322-328. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.07.054>

2. Petushrov A., Ndiege N., Salet A. K., Larsen S.C., *Advances in Molecular Toxicology*, 2010, Vol. 4, pp. 223-262. [https://doi.org/10.1016/S0300-483X\(00\)00303-6](https://doi.org/10.1016/S0300-483X(00)00303-6)

3. Sprynskyy M., Golembiewski R., Trykowski G., Buszewski B., *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2010, Vol. 71, No 9, pp. 1269-1277.

<https://doi.org/10.1016/j.jpccs.2010.05.006>

4. Ciahotny K., Melenova L., Jirglova H., *Adsorption*, 2006, Vol. 12, pp. 219-226. DOI: 10.1007/s10450-006-0148-x

5. Farias T., Charles de Menorval L., Zajac J., Rivera A., *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2010, Vol. 76, pp. 421-426 <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2009.11.018>

6. Rivera A., Farias T., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, Vol. 80, pp. 337-346. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.01.011>

7. Pogorelyj Vol.K., *Kolloidnyj zhurnal*, 2007, Vol. 69, No 2, pp. 226-234.

8. Chuev G.N., Bazilevskij M.V., *Uspehi himii*, 2003, Vol. 72, No 9, pp. 827-847.

9. Cramer C.J., Truhlar D.G., *Chem. Rev.*, 1999, Vol. 99, pp. 2161. DOI: 10.1021/cr960149m

10. Beyer H.K., *Molecular Sieves - Science and Technology*, 2002, Vol. 3, pp. 203.

11. Kotova D.L., Vasil'eva S.Ju., Krysanova T.A., Ressler F. et al., *Rossijskie nanotehnologii*. 2014, Vol. 9, No 9-10, pp. 25-29.

12. Kotova D. L., Vasilyeva S. Yu., Krysanova T.A., Zenishcheva A. Vol. , *Colloid Journal*. 2013. Vol. 75. No 1. pp. 84 – 87.

13. Kotova D.L., Vasil'eva S.Ju., Krysanova T.A., Hromova A.S. et al., *Fizikohimija poverhnosti i zashhita materialov*, 2015, Vol. 51, No 4, pp. 351-356.

14. Rudakov O. B., Vostrov I. A., Fedorov S. Vol., Filippov A. A. et al., *Sputnik hromatografista. Metody zhidkostnoj hromatografii*, Voronezh, Izd-vo "Vodolej", 2004, 528 p.

15. Garcia-Basabe Y., Rodriguez-Iznaga I., Menorval M. , *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010, Vol.135, pp. 187-196. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.07.008>

16. Sprynskyy M., Golembiewski R., Trykowski G., Buszewski B., *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2010, Vol. 71, pp. 1269-1277.

<https://doi.org/10.1016/j.jpccs.2010.05.006>

17. Kazicyna L.A. Primenenie UF-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии, М., Высш. Школа, 1971, 264 p.

18. Kotova D.L., Vasil'eva S.Ju., Krysanova T.A., Semenov V.N. et al., *Fizikohimija poverhnosti i zashhita materialov*, 2017, Vol. 53, No 2, pp. 148-152.

19. Sow M., Durocher G., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1990, Vol. 54, No 3, pp. 349-365. [https://doi.org/10.1016/1010-6030\(90\)85008-K](https://doi.org/10.1016/1010-6030(90)85008-K)

Котова Диана Липатьевна – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии ВГУ, Воронеж

Васильева Светлана Юрьевна - ассистент кафедры общей и неорганической химии ВГУ, Воронеж

Крысанова Татьяна Анатольевна - к.х.н., доцент кафедры аналитической химии ВГУ, Воронеж

Семенов Виктор Николаевич – д.х.н, декан химического факультета ВГУ, заведующий кафедрой общей и неорганической химии ВГУ, Воронеж

Kotova Diana L. – doctor of chemical science, Professor, Department of Analytic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

Vasileva Svetlana Yu. – Assistant of the Department of General and Inorganic Chemistry of VSU, Voronezh, e-mail: sv_vasileva@mail.ru

Krysanova Tatyana A. – associate professor, Department of Analytic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

Semenov Viktor .N. - Doctor of chemical sciences, Dean of the Faculty of Chemistry of VSU, Head of the Department of General and Inorganic Chemistry of VSU, Voronezh