

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ β -РЕЗОРЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С
 β -ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

Д.Ю. Ляшенко, Л.А. Белякова, М.А. Дзязько

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины,
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, e-mail:isc412@ukr.net*

Выполнено спектрофотометрическое исследование взаимодействия β -резорциловой кислоты с β -циклодекстрином в водных растворах. Установлено образование комплексов включения “ β -циклодекстрин – β -резорциловая кислота” состава 1:1 с молекулярной формой и однозарядным анионом ароматической дигидроксикислоты. Определены константы устойчивости комплексов включения и термодинамические параметры комплексообразования. Продемонстрирована зависимость прочности комплексов от pH растворов.

Введение

β -Резорциловая (2,4-дигидроксибензойная) кислота используется в синтезе разнообразных органических соединений (смол, полиэфиров, пластифицирующих добавок, красящих веществ, консервантов, пестицидов и гербицидов, лекарственных веществ, косметических средств) [1–5]. Основными источниками попадания β -резорциловой кислоты в водный бассейн являются промышленные сточные воды, стоки сельскохозяйственных угодий и сбросы недостаточно эффективных очистных сооружений.

β -Резорциловая кислота относится к фенольным соединениям, которые даже при низких концентрациях оказывают вредное воздействие на живые организмы [1, 6]. Она является предшественником иммунотоксичных и канцерогенных хинонов, а также может образовываться при термодеструкции производных бензола, например салициловой кислоты, и при окислении флавоноидов [1]. Эти процессы заметно интенсифицируются под действием солнечного света [1, 7]. Поэтому актуальной задачей является разработка новых эффективных методов очистки воды от β -резорциловой кислоты, а также количественного анализа ее содержания в водных растворах. Учитывая различные источники попадания β -резорциловой кислоты в воду и возможность ее накапливания за счет процессов разложения и окисления органических веществ, присутствующих в воде, можно ожидать наибольшей эффективности использования комплексных сорбционных методов очистки, в том числе, с помощью функциональных органо-неорганических материалов, например, органокремнеземов.

В настоящей работе изучено взаимодействие 2,4-дигидроксибензойной кислоты с β -циклодекстрином, который, как известно [8–13], обладает способностью формировать в растворах супрамолекулярные структуры с различными органическими соединениями.

Экспериментальная часть

β -Циклодекстрин (β -ЦД) фирмы “Acros organics” (М.м.=1135, $T_{пл}$ =573 К, содержание основного вещества 99 %) и β -резорциловую кислоту (β -РК) фирмы “Merck” (М.м.=154, $T_{пл}$ =493 К, содержание основного вещества 98 %) использовали без

дополнительной очистки. Растворы хлористоводородной кислоты с pH=1,0 и 4,0 готовили из стандарт-титров фирмы “РИАП”.

Диаграммы распределения протолитических форм β -ПК в зависимости от pH рассчитывали с помощью программы CurTipot V.3.5.4.

pH растворов измеряли на иономере И160МИ.

Запись УФ спектров поглощения растворов β -ПК осуществляли на спектрофотометре Spesord M-40.

Взаимодействие β -резорциловой кислоты и β -циклодекстрина изучали в водных растворах $1 \cdot 10^{-1}$ и $1 \cdot 10^{-4}$ М хлористоводородной кислоты с pH=1,0 и 4,0 соответственно. Свежеприготовленные растворы, которые содержали β -ПК и β -ЦД, перед снятием УФ спектров выдерживали в термостате Labortechnik GmbH 77960 при 292, 298 и 308 К в течение 0,5 ч.

Состав комплексов включения и константы их устойчивости были определены по методу Бенеши–Гильдебранда [14, 15].

Изменение свободной энергии Гиббса (ΔG°) для процесса комплексообразования β -ЦД с β -ПК вычисляли по формуле $\Delta G^\circ = RT \ln K_s$, значения энтальпии (ΔH°) и энтропии (ΔS°) определяли графически с помощью уравнения Вант-Гоффа $\ln K_s = \Delta S^\circ / R - \Delta H^\circ / RT$ из зависимостей натурального логарифма константы устойчивости $\ln K_s$ от обратной температуры $1/T$ [14].

Абсолютную ошибку определения констант устойчивости комплексов включения рассчитывали, как описано в работе [16].

Результаты и их обсуждение

β -Резорциловая кислота является ароматической дигидроксикислотой, в молекуле которой присутствуют карбоксильная и две гидроксильные группы в *орто*- и *пара*-положениях. На рис. 1 представлены диаграммы распределения протолитических форм β -ПК в зависимости от pH раствора. В растворе с pH=1,0 β -ПК существует только в молекулярной форме. При повышении pH происходит сначала ионизация карбоксильной группы ($pK_a=3,11$), а затем гидроксильной группы β -ПК в *орто*-положении ($pK_a=5,80$) [17].

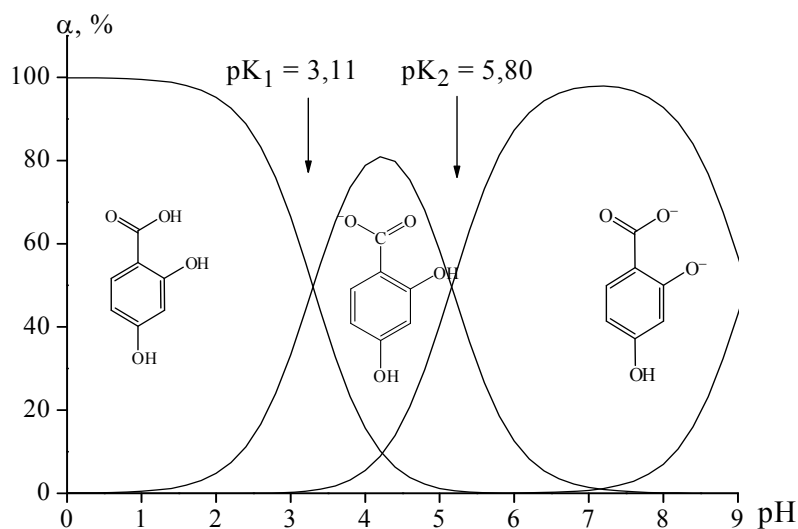


Рис. 1. Диаграммы распределения протолитических форм β -резорциловой кислоты в зависимости от pH раствора (α – степень ионизации β -ПК).

В растворе β -резорциловой кислоты с $\text{pH}=1,0$ регистрируются две полосы поглощения $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов замещенного бензола с максимумами при $\lambda_{\text{max}1}=256$ нм и $\lambda_{\text{max}2}=296$ нм (рис. 2, спектр 1). При $\text{pH}=4,0$ наблюдается гипсохромный сдвиг обеих полос поглощения ($\lambda_{\text{max}1}=249$ нм и $\lambda_{\text{max}2}=291$ нм) и увеличение их интенсивности (рис. 2, спектр 2, табл. 1), что связано с ионизацией карбоксильной группы β -РК (рис. 1).

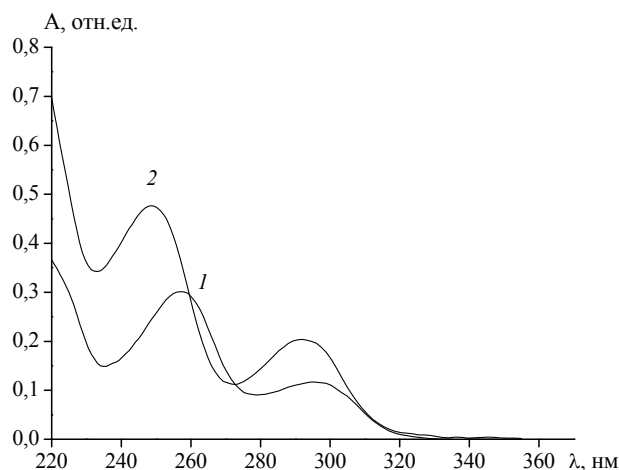


Рис. 2. УФ спектры поглощения $1 \cdot 10^{-4}$ М водного раствора β -резорциловой кислоты с $\text{pH}=1,0$ (1) и $4,0$ (2).

Добавление к растворам β -РК с $\text{pH}=1,0$ и $4,0$ увеличивающихся количеств β -ЦД приводит к длинноволновому сдвигу обеих полос поглощения и уменьшению их интенсивности (рис. 3, табл. 1), что может быть следствием появления неполярного окружения у молекул β -резорциловой кислоты, например, в результате образования комплексов включения типа “хозяин – гость” путем вхождения β -РК во внутреннюю гидрофобную полость β -ЦД [18]. Идентичность УФ спектров (рис. 3) в широком интервале соотношений $[\beta\text{-РК}]:[\beta\text{-ЦД}]$ может свидетельствовать об образовании комплексов включения одного и того же состава.

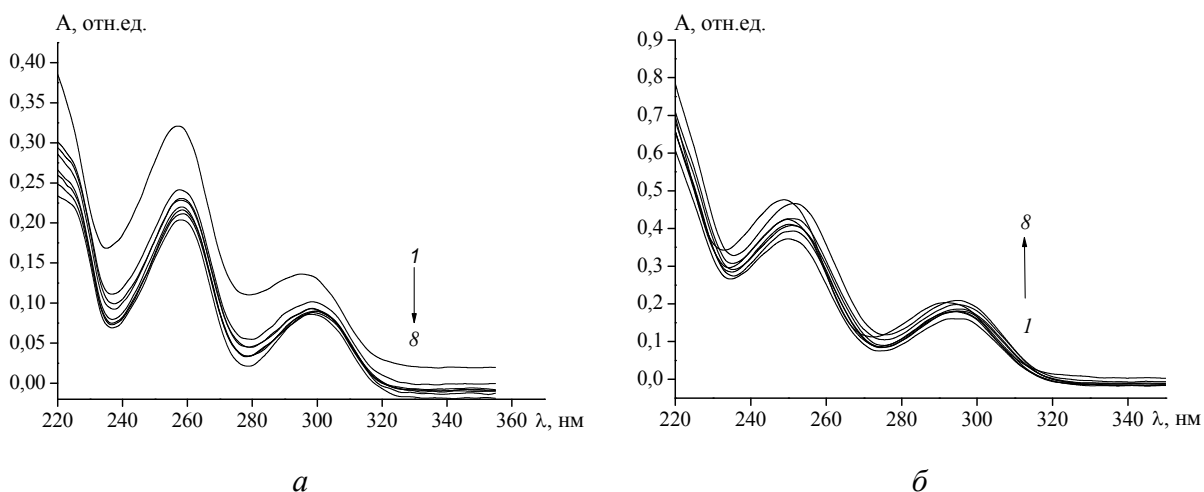


Рис. 3. УФ спектры поглощения $1 \cdot 10^{-4}$ М раствора β -резорциловой кислоты с $\text{pH}=1,0$ (а) и $4,0$ (б) в присутствии увеличивающихся количеств β -циклодекстрина ($C_{\beta\text{-ЦД}} = 0,0; 0,001; 0,002; 0,003; 0,004; 0,005; 0,006; 0,007$ М – спектры 1–8 соответственно) при 292 К.

Полученные экспериментальные данные представлены в координатах модифицированного уравнения Бенеши-Гильдебранда [15] для комплексов включения “ β -ЦД – β -РК” состава 1:1 (рис. 4) и 2:1 (рис. 5). Линейные зависимости $1/(A-A_0)$ β -резорциловой кислоты от $1/[\beta\text{-ЦД}]_0$ служат доказательством образования в водных растворах с $\text{pH}=1,0$ и $4,0$ комплексов “ β -ЦД – β -РК” состава 1:1. Комплексы включения состава 2:1 в условиях эксперимента не образуются (рис. 5).

Таблица 1. Положение полос поглощения (λ_{max}) и величины молярного коэффициента экстинкции (ϵ^λ) в УФ спектрах β -резорциловой кислоты в присутствии β -циклодекстрина и без него

Исследуемая система	pH	$\pi \rightarrow \pi^*$ Переходы бензольного кольца			
		$\lambda_{\text{max} 1}$, нм	$\epsilon^{\lambda 1}$, л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	$\lambda_{\text{max} 2}$, нм	$\epsilon^{\lambda 2}$, л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹
β -РК	1,0	256	29878	296	11677
β -ЦД – β -РК	1,0	258	20340	299	8400
β -РК	4,0	249	47490	291	20288
β -ЦД – β -РК	4,0	251	37060	294	16300

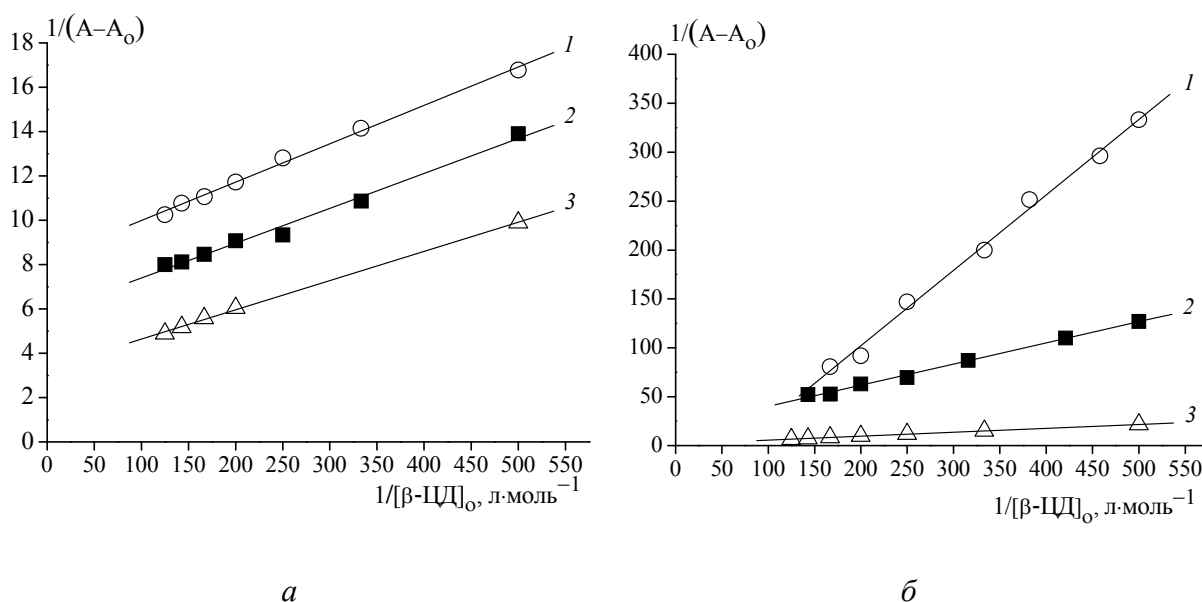


Рис. 4. Зависимость спектральных характеристик β -резорциловой кислоты от содержания β -циклодекстрина в растворах с $\text{pH}=1,0$ (а) и $4,0$ (б) при 292 (1), 298 (2) и 308 К (3) для комплексов включения “ β -ЦД – β -РК” состава 1:1.

В табл. 2 приведены величины констант устойчивости комплексов включения состава 1:1 для различных температур и pH растворов, а также термодинамические параметры комплексообразования. Как видно из приведенных результатов, комплекс включения β -циклодекстрина с молекулярной формой β -резорциловой кислоты ($\text{pH}=1,0$) существенно прочнее, чем с одновалентным анионом β -РК ($\text{pH}=4,0$). Величины констант устойчивости комплексов закономерно уменьшаются с повышением температуры (рис. 6). Отрицательные значения изменения свободной энергии Гиббса ΔG° свидетельствуют об осуществлении самопроизвольной реакции комплексообразования между β -резорциловой кислотой и β -циклодекстрином в изученном температурном интервале, а уменьшение энтальпии ΔH° и энтропии ΔS°

является доказательством протекания экзотермического процесса и стабилизации системы за счет вхождения β -РК в гидрофобную полость β -ЦД.

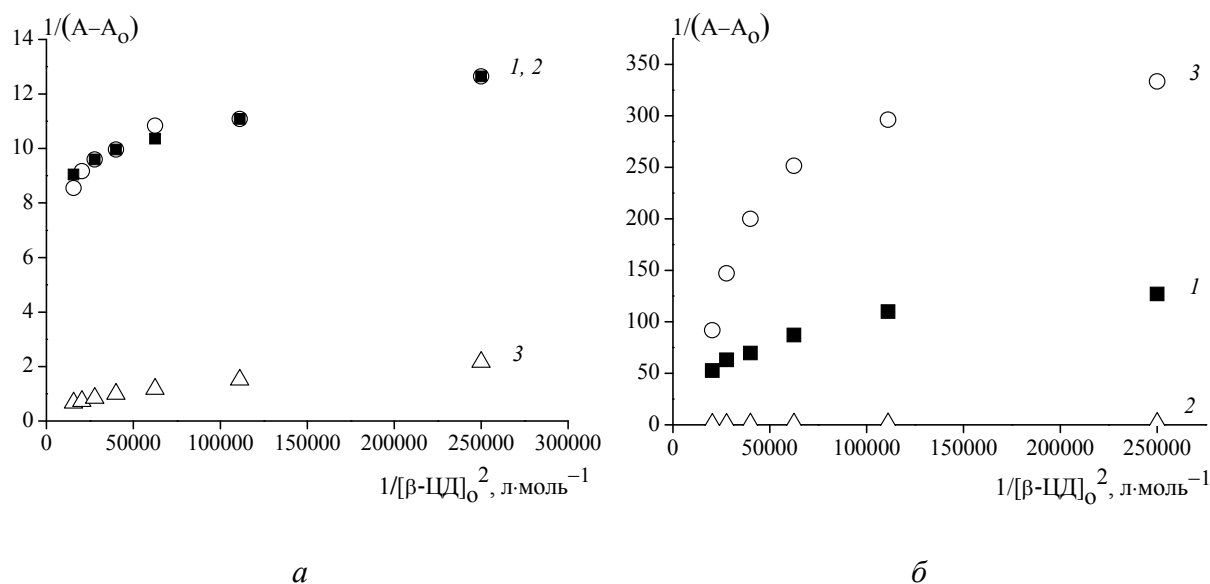


Рис. 5. Зависимость спектральных характеристик β -резорциловой кислоты от содержания β -циклодекстрина в растворах с pH=1,0 (а) и 4,0 (б) при 292 (1), 298 (2) и 308 К (3) для комплексов включения состава 2:1.

Таблица 2. Константы устойчивости и термодинамические параметры образования комплексов включения состава 1:1 между β -резорциловой кислотой и β -циклодекстрином

pH раствора	Температура, К	$K_s, \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}$	$\Delta G^\circ, \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$\Delta H^\circ, \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$\Delta S^\circ, \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$
1,0	292	477 ± 39	-15.0	-29,7	-50,6
	298	388 ± 60	-14.8		
	308	252 ± 18	-14.2		
4,0	292	86 ± 24	-10.5	-32,6	-74,5
	298	68 ± 18	-10.5		
	308	43 ± 6	-10.0		

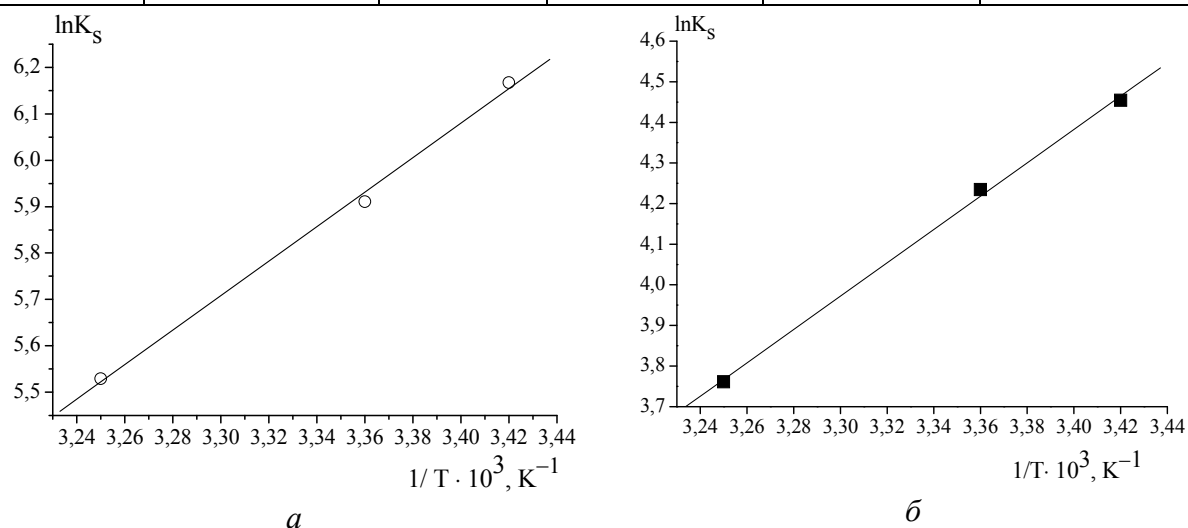


Рис. 6. Зависимость констант устойчивости комплексов включения β -резорциловой кислоты с β -циклодекстрином от температуры при pH = 1,0 (а) и 4,0 (б).

Выводы

Доказано образование комплексов включения типа «хозяин – гость» состава 1:1 молекулярной формы β -резорциловой кислоты и ее одновалентного аниона с β -циклодекстрином. Установлена более высокая прочность комплексов включения незаряженной формы 2,4-дигидроксибензойной кислоты с β -циклодекстрином. Рассчитаны термодинамические параметры процесса комплексообразования. Полученные результаты позволяют прогнозировать эффективность извлечения β -резорциловой кислоты из воды и водных растворов с помощью циклических олигосахаридов и функциональных β -циклодекстринсодержащих материалов.

Литература

1. Azrague K., Pradines V., Bonnefille E., Claparols C., Maurette M.T., Benoit-Marquie F. Degradation of 2,4-dihydroxybenzoic acid by vacuum UV process in aqueous solution: kinetic, identification of intermediates and reaction pathway // *J. Hazard. Mater.* – 2012. – N 237–238. – P. 71–78.
2. Tao Y., Han L., Han Y., Liu Z. A combined experimental and theoretical analysis on molecular structure and vibrational spectra of 2,4-dihydroxybenzoic acid // *Spectrochim. Acta A.* – 2015. – V. 137. – P. 1078–1085.
3. Vecchio S., Brunetti B. Thermochemical study of 2,4-, 2,6- and 3,4-dihydroxybenzoic acids in the liquid phase using a TG apparatus // *Thermochim. Acta.* – 2011. – N 515. – P. 84–90.
4. Carrott P.J.M., Marques L.M., Ribeiro Carrott M.M.L. Core-shell polymer aerogels prepared by co-polymerisation of 2,4-dihydroxybenzoic acid, resorcinol and formaldehyde // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2012. – V. 158. – P. 170–174.
5. McLachlan J., Craigie J.S. Antialgal activity of some simple phenols // *J. Phycol.* – 1966. – V. 2. – P. 133–135.
6. Chou C.-H. Comparative phytotoxic nature of leachate from four subtropical grasses // *J. Chem. Ecology.* – 1989. – V. 15, N 7. – P. 2149–2158.
7. Benfeito S., Rodrigues T., Garrido J., Borges F., Garrido E.M. Host-guest interaction between herbicide oxadiargyl and hydroxypropyl- β -cyclodextrin // *The Scientific World Journal.* – 2013. – V. 13. – P. 1–6.
8. Chen M., Diao G., Zhang E. Study of inclusion complex of β -cyclodextrin and nitrobenzene // *Chemosphere.* – 2006. – V. 63, N3. – P. 522–529.
9. Белякова Л.А., Ляшенко Д.Ю. Комплексообразование бензолкарбоновых кислот с β -циклодекстрином // *Журн. прикл. спектроскопии.* – 2008. – Т. 75, №3. – С. 299–304.
10. Siva S., Sankaranarayanan R.K., Muthu Antony A.P., Subramanian V.K., Rajendiran N. Inclusion complexation of 3,5-dihydroxybenzoic acid with β -cyclodextrin at different pHs // *Int. J. Chem.* – 2009. – V. 48A. – P. 1515–1521.
11. Singh R., Bharti N., Madan J., Hiremath S.N. Characterization of cyclodextrin inclusion complexes (review) // *J. Pharm. Sci. Technol.* – 2010. – V. 2, N 3. – P. 171–183.
12. Роик Н.В., Белякова Л.А., Оранская Е.И. Комплексы включения между β -циклодекстрином и *n*-аминосалициловой кислотой // *Журн. прикл. спектроскопии.* – 2010. – Т. 77, № 5. – С. 744–750.
13. Roik N.V., Belyakova L.A. Thermodynamic, IR spectral and X-ray diffraction studies of “ β -cyclodextrin – para-aminobenzoic acid” // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* – 2011. – V. 69, N 3–4. – P. 315–319.
14. Свердлова О.В. Электронные спектры в органической химии. – Ленинград: Химия, 1973. – 248 с.
15. Wen X., Tan F., Jing Z., Liu Z. Preparation and study the 1:2 inclusion complex of carvediol with β -cyclodextrin // *J. Pharm. Biomed. Anal.* – 2004. – V. 34. – P. 517–523.

16. Роик Н.В., Белякова Л.А. Влияние β -циклодекстрина на протолитические и комплексообразующие свойства *n*-аминобензойной кислоты // Журн. физ. химии. – 2010. – Т. 84, № 3. – С. 486–492.
17. Ternay A.L. Contemporary Organic Chemistry. – Philadelphia: W.B. Saunders Company, 1979. – V. 2. – 640 p.
18. Brand J.C.D., Eglinton G. Applications of Spectroscopy to Organic Chemistry. – London: Oldbourne Press, 1965. – 700 p.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ β -РЕЗОРЦИЛОВОЇ КИСЛОТИ З β -ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

Д.Ю. Ляшенко, Л.О. Белякова, М.О. Дзязько

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України,
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, e-mail:isc412@ukr.net*

Виконано спектрофотометричне дослідження взаємодії β -резорцилової кислоти з β -циклодекстрином у водних розчинах. Встановлено утворення комплексів включення “ β -циклодекстрин – β -резорцилова кислота” складу 1:1 з молекулярною формою та однозарядним аніоном ароматичної дигідроксикислоти. Визначено константи стійкості комплексів включення та термодинамічні параметри комплексоутворення. Продемонстровано залежність міцності комплексів від рН розчинів.

SPECTROPHOTOMETRIC STUDY OF INTERACTION BETWEEN β -RESORCYLIC ACID AND β -CYCLODEXTRIN IN AQUEOUS SOLUTIONS

D.Yu. Lyashenko, L.A. Belyakova, M.O. Dziazko

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,
17 General Naumov Str. Kyiv, 03164, Ukraine*

Spectrophotometric study of interaction between β -resorcylic acid and β -cyclodextrin in aqueous solutions was performed. The formation of 1:1 “ β -cyclodextrin – β -resorcylic acid” inclusion complexes with molecular form and singly charged anion of aromatic dihydroxybenzoic acid was proved. The stability constants of inclusion complexes and thermodynamic parameters of the complexation were calculated. The dependence of complex stability on pH solutions was demonstrated.