

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИВЧЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНУ ТА БЕНЗЕНУ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

І.М. Трофимчук, Д.Ю. Ляшенко, Л.О. Белякова

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова 17, 03164 Київ-164*

За допомогою УФ спектрофотометрії вивчено взаємодію бензену та β -циклодекстρινу у водних розчинах. За зміною поглинання водних розчинів бензену при додаванні β -циклодекстρινу встановлено стехіометричний склад та параметри утворення супрамолекулярних структур « β -циклодекстрин – бензен». Доведено, що у водних розчинах утворюється, головним чином, комплекс включення складу 1 : 1. Розраховано константу стійкості для [β -циклодекстрин] : [бензен] = 1 : 1 при 18 – 30 °С, та визначено термодинамічні параметри його утворення.

Вступ

Циклодекстрини (CD) – циклічні олігосахариди, що складаються з 6 і більше глюкопіранозних одиниць, з'єднаних α -D-1 $\rightarrow$ 4-глікозидними зв'язками. CD, які можна топологічно представити тором з широким і вузьким отворами, де розміщені, відповідно, вторинні та первинні гідроксильні групи, характеризуються гідрофобними властивостями внутрішньої (глікозидні оксигенні місткові атоми та атоми гідрогену) та гідрофільними властивостями зовнішньої (гідроксильні групи) порожнини. Завдяки гідрофобній порожнині CD здатні формувати комплекси включення за допомогою відносно слабких неспецифічних взаємодій (ван-дер-ваальсових сил, водневих зв'язків та гідрофобних взаємодій) з багатьма слабополярними молекулами, що мають відповідну геометрію. Саме тому CD широко використовуються у фармацевтиці, косметичній і харчовій промисловості, для вирішення аналітичних та екологічних задач [1]. CD утворюють комплекси включення типу «хазяїн – гість» з різноманітними ароматичними сполуками. Ця властивість CD може бути використана при розділенні та концентруванні, наприклад, за допомогою мембран, що містять у своїй структурі циклодекстринові угруповання. Саме тому вивчення взаємодій CD з ароматичними сполуками є актуальним.

У даній роботі вивчено взаємодію бензену (Benz) та β -циклодекстρινу у водних розчинах в залежності від температури за допомогою УФ спектрофотометрії.

Експериментальна частина

Бензен (М.м. = 78,12, $T_{\text{кип.}}$ = 80,1 °С, $T_{\text{пл.}}$ = 5,5 °С) марки «ч.д.а.» (Макрохим) використовували без додаткового очищення, так як УФ спектр розчину Benz в етанолі співпадав з табличними даними [2]. β -CD (Fluka, М.м. = 1135, вміст основної речовини не менше 99 %) також використовували без додаткового очищення.

Спектрофотометричне вивчення взаємодії β -CD та Benz у водних розчинах проводили за двома методиками: при змінній концентрації обох компонентів у розчинах (метод ізомолярних серій) та при незмінній концентрації Benz. Для приготування бінарних розчинів використовували бідистильовану воду та вихідні розчини β -CD і Benz з концентрацією 0,0068 М. Для ізомолярних серій концентрацію β -CD та Benz змінювали

від $0,60 - 0,68 \cdot 10^{-3}$ до $6,00 - 6,12 \cdot 10^{-3}$ М. В іншому випадку концентрація *Benz* становила $2,95 - 3,10 \cdot 10^{-4}$ М, а β -CD змінювали від $3,74 \cdot 10^{-3}$ до $6,46 \cdot 10^{-3}$ М. Загальний об'єм бінарних розчинів становив 10 мл.

УФ спектри поглинання *Benz* у воді та водних розчинів *Benz*, що містили β -CD, реєстрували на спектрофотометрі Specord M-40 при $\lambda = 220 \dots 300$ нм у кварцовій кюветі ($l = 2$ см) відразу після їх приготування. Реєстрацію УФ спектрів проводили при 18, 25 та 30 °С. Вихідні розчини, з яких готували досліджувану серію, термостатували протягом однієї години. Для запису УФ спектрів використовували комірку спектрофотометру, яку також термостатували.

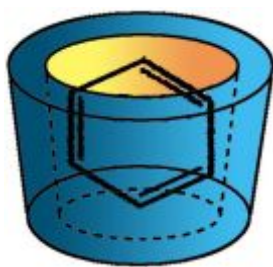
Похибку непрямого виміру [3] визначали з урахуванням відносної похибки, яку розраховували за рівнянням:

$$\frac{\Delta K_s}{K_s} = \sqrt{\left(\frac{\Delta A}{A}\right)^2 + \left(\frac{\Delta B}{B}\right)^2},$$

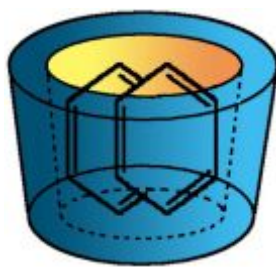
де A і B – коефіцієнти, розраховані методом найменших квадратів; $\Delta A = t \cdot \sigma_A$ та $\Delta B = t \cdot \sigma_B$ (t – коефіцієнт Стюдента) – їх абсолютні похибки при довірчій імовірності 0,95.

Результати та їх обговорення

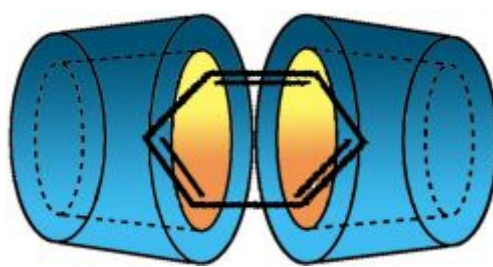
Відомо [4, 5], що *Benz* і β -CD у водних розчинах здатні утворювати комплекси включення складу 1 : 1, 1 : 2 та 2 : 1:



1 : 1



1 : 2

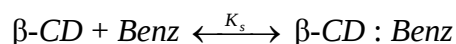


2 : 1

В УФ спектрах *Benz* в неполярних розчинах реєструються три смуги поглинання, які обумовлені локальним збудженням бензенового кільця ($\pi \rightarrow \pi^*$ перехід): $\lambda_1 = 184$ нм, $\lambda_2 = 204$ нм, $\lambda_3 = 256$ нм. Довгохвильова смуга поглинання має роздільну тонку структуру, яка зберігається й у водному розчині *Benz*. У β -CD відсутні характеристичні смуги поглинання в УФ області спектру. При додаванні β -CD у водний розчин *Benz* інтенсивність смуги поглинання $\lambda_{\max} = 254$ нм ($\epsilon = 144$ л · моль $^{-1}$ · см $^{-1}$) збільшується ($\epsilon = 324$ л · моль $^{-1}$ · см $^{-1}$), що свідчить про утворення комплексу включення « β -CD – *Benz*».

Стехіометричний склад комплексів включення « β -CD – *Benz*» визначали як за даними ізомольної серії, так і використовуючи рівняння Асмуса та Кетелара [6]. Експериментальні точки лягають на пряму в координатах рівнянь Асмуса та Кетелара для трьох комплексів складу 1 : 1, 1 : 2 і 2 : 1 (табл. 1). Але, з УФ спектрів поглинання бінарних водних розчинів з різним мольним співвідношенням видно (рис. 1), що інтенсивність смуги поглинання $\lambda_{\max} = 254$ нм значно вища для $[\beta\text{-CD}] : [\text{Benz}] = 1 : 1$. Це

дає можливість припустити, що в системі « β -CD – Benz» утворюється, головним чином, супрамолекулярна структура складу 1 : 1:



Таблиця 1. Фактор регресії R^2 прямих, побудованих в координатах Асмуса та Кетелара, для визначення складу комплексів включення « β -CD – Benz»

Склад комплексу включення	R^2	
	за методом Асмуса	за методом Кетелара
1:1	0,998	0,998
2:1	0,993	0,994
1:2	0,999	0,998

Константу стійкості K_s розраховували з УФ спектрів з використанням рівняння Кетелара [7]:

$$\frac{1}{A - A_0} = \frac{1}{a} + \frac{1}{a \cdot K_s \cdot [\beta\text{-CD}]_0},$$

де A та A_0 – поглинання водного розчину Benz при $\lambda = 254$ нм в присутності β -CD і без нього; a – константа, пов'язана зі зміною молярного коефіцієнту екстинкції; K_s – константа стійкості комплексу включення; $[\beta\text{-CD}]_0$ – початкова концентрація β -CD. Константу стійкості комплексу розраховували за відрізком, що відсікає пряма, побудована в координатах $1/(A - A_0) = f\{1/[\beta\text{-CD}]_0\}$, та кутом нахилу цієї прямої.

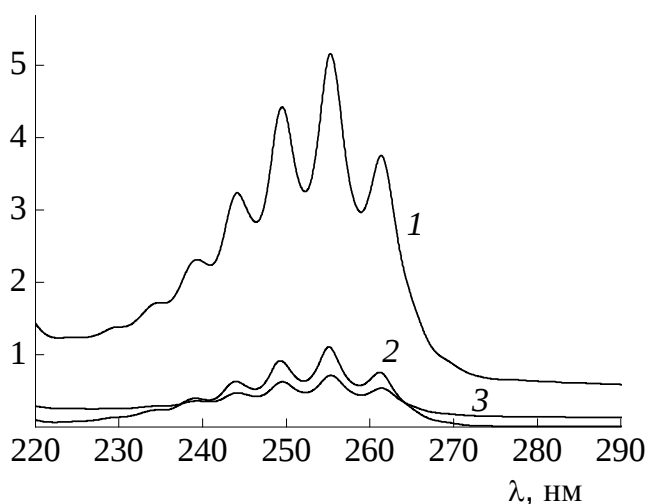


Рис. 1. УФ спектри поглинання бінарних водних розчинів з мольним співвідношенням $[\beta\text{-CD}] : [\text{Benz}]$ 1 : 1 (1), 1 : 2 (2) та 2 : 1 (3).

Як видно з УФ спектрів водних розчинів Benz (рис. 2), при збільшенні концентрації β -CD інтенсивність смуг поглинання бензену збільшується. Тому константу стійкості K_s комплексу включення розраховували за зміною інтенсивності поглинання розчину Benz в присутності β -CD при $\lambda_{\text{max}} = 254$ нм з урахуванням інтенсивності поглинання водного розчину Benz тієї ж концентрації без β -CD. Експериментальні значення лягають на пряму ($R^2 = 0,997$) для $[\beta\text{-CD}] : [\text{Benz}] = 1 : 1$ (рис. 3).

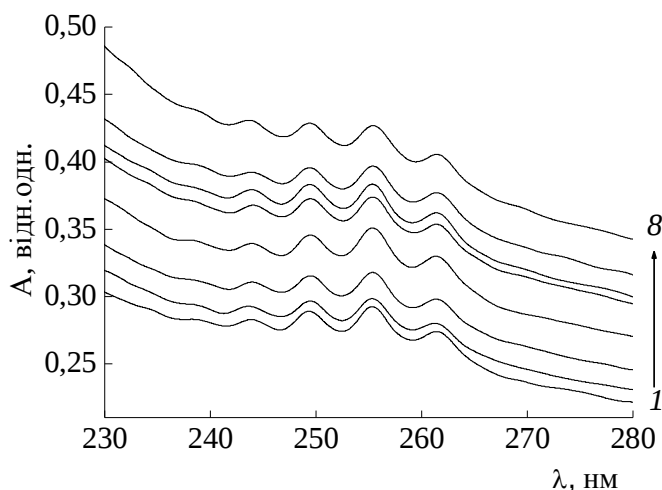


Рис. 2. УФ спектри поглинання водних розчинів бензену з концентрацією $3,1 \cdot 10^{-4}$ М в присутності β -циклодекстрину: $3,74 \cdot 10^{-3}$ (1), $4,08 \cdot 10^{-3}$ (2), $4,42 \cdot 10^{-3}$ (3), $5,10 \cdot 10^{-3}$ (4), $5,44 \cdot 10^{-3}$ (5), $5,78 \cdot 10^{-3}$ (6), $6,12 \cdot 10^{-3}$ (7), $6,46 \cdot 10^{-3}$ М (8).

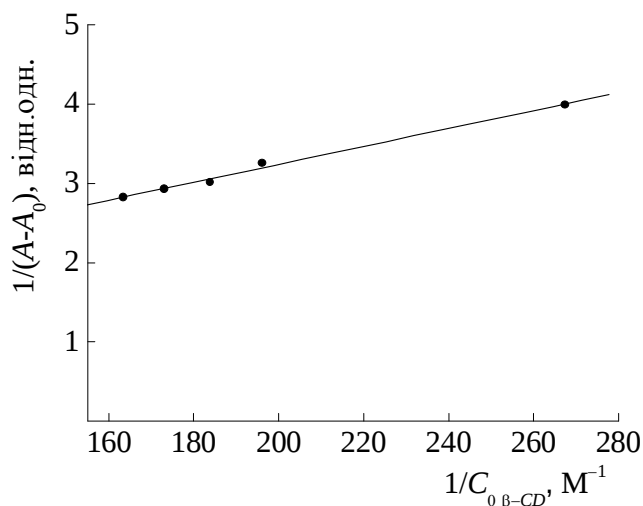


Рис. 3. Залежність спектральних характеристик бензену від вмісту β -циклодекстрину у бінарних розчинах в координатах рівняння Кетелара для комплексів включення $[\beta\text{-CD}] : [\text{Benz}] = 1 : 1$.

З підвищенням температури взаємодії $\beta\text{-CD}$ з *Benz* константа стійкості зменшується (табл. 2), а величини константи стійкості вказують на те, що між *Benz* та $\beta\text{-CD}$ існують відносно слабкі взаємодії, що характерно для неспецифічних сил, а також утворення комплексів включення з легколеткими чи газоподібними сполуками [1].

Таблиця 2. Константа стійкості K_s комплексу включення $[\beta\text{-CD}] : [\text{Benz}] = 1 : 1$ та термодинамічні параметри його утворення

Температура, °С	K_s , л/моль	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль · К)
18	116 ± 40	-11,5	-32	-72
25	86 ± 53	-11,0		
30	68 ± 39	-10,6		

Значна похибка визначення константи стійкості K_s пов'язана з високою летючістю бензену. Вона є співрозмірною з похибками визначення констант стійкості комплексів включення циклодекстринів з різноманітними сполуками методом УФ спек-

трофотометрії при змінній концентрації молекули «хазяїна», які наведені у літературі [7 – 9].

У табл. 2 наведено розраховані термодинамічні параметри (зміна вільної енергії ΔG , ентальпії ΔH та ентропії ΔS) утворення комплексів включення « β -CD – Benz».

Зміну вільної енергії розраховували за рівнянням $\Delta G = -RT \ln K_s$, а термодинамічні параметри ΔH та ΔS – графічно за рівнянням Вант-Гоффа $R \ln K = -\Delta H/T + \Delta S$ (рис. 4).

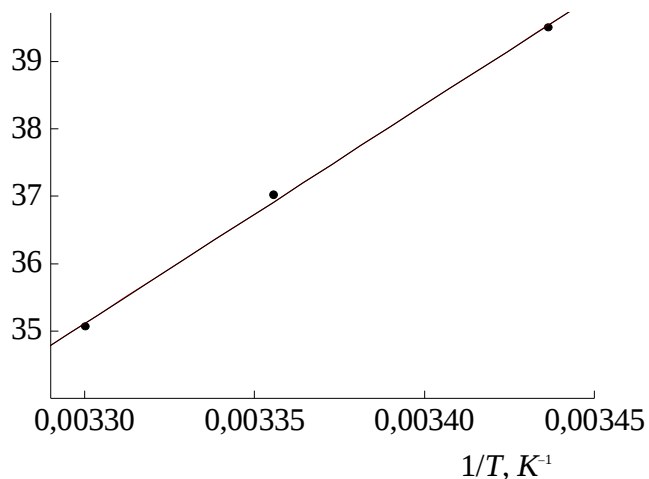


Рис. 4. Залежність константи стійкості K_s комплексу включення $[\beta\text{-CD}] : [\text{Benz}] = 1 : 1$ від температури взаємодії в координатах рівняння Вант-Гоффа ($R^2 = 0,999$).

Від’ємна зміна ΔG означає, що комплексоутворення є спонтанним і термодинамічно вигідним процесом. Величини ΔH та ΔS є також від’ємними в досліджуваному температурному діапазоні. Це вказує на те, що комплексоутворення – ентальпійно контрольований та ентропійно невідгідний процес. Від’ємна ΔH обумовлена ван-дер-ваальсовими силами та вивільненням високо ентальпійних молекул води з порожнини β -CD, тоді як від’ємне значення ΔS вказує на стеричний бар’єр, що виникає внаслідок обмеження вільного коливання та обертання молекули «гостя» при входженні в порожнину молекули β -CD. Отже, основними видами взаємодій у комплексі $[\beta\text{-CD}] : [\text{Benz}]$ є неспецифічні міжмолекулярні взаємодії між внутрішньою гідрофобною порожниною β -CD та ароматичним кільцем Benz.

Висновки

За допомогою УФ спектрофотометрії доведено, що у водних розчинах відбувається утворення комплексів включення між молекулами β -CD та Benz типу «хазяїн – гість», що мають склад 1 : 1. Розраховано константу стійкості для комплексу включення при 18–30 °C, та визначено термодинамічні параметри його утворення. Встановлено, що утворення супрамолекулярних структур β -циклодекстрину з бенzenом є термодинамічно вигідним екзотермічним процесом і супроводжується зменшенням ентропії внаслідок обмеження вільного руху молекули «гостя» при її входженні у внутрішню порожнину молекули «хазяїна»

Література

1. Szejtli J. Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry // Chem. Rev. – 1998. – V. 98, № 5. – P. 1743 – 1752.
2. Бранд Дж., Эглинтон Г. Применение спектроскопии в органической химии. – Москва: Мир, 1967. – 280 с.

3. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. – Ленинград: Химия, 1984. – 168 с.
4. Tucker E.E., Christian S.D. Vapour pressure studies of benzene-cyclodextrin inclusion complexes in aqueous solution // J. Am. Chem. Soc. – 1984. – V. 106. – P. 1942 – 1945.
5. Gomez-Orellana I., Hallen D. The thermodynamics of the binding of benzene to β -cyclodextrin in aqueous solution // Thermochim. Acta. – 1993. – V. 221. – P. 183 – 193.
6. Вдовенко В.М. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений. – Москва: Химия, 1964. – 268 с.
7. Study on the inclusion behavior between meso-tetrakis[4-(3-pyridiniumpropoxy)-phenyl]prophyrin tetrakisbromide and β -cyclodextrin derivatives in aqueous solution / W.-G. Qiu, Z.-F. Li, G.-M. Bai, S.-N. Meng, H.-X. Dai, H. He // Spectrochimica Acta Part A. – 2007. – P. 1189 – 1193.
8. Abou-Zied O.K. A spectroscopic study of the inclusion of azulene by β - and γ -cyclodextrins // Spectrochimica Acta Part A. – 2005. – V. 62. – P. 245 – 251.
9. Abdel-Shafi A.A. Spectroscopic studies of the inclusion of 2-naftol-6-sulfonate with β -cyclodextrin // Spectrochimica Acta Part A. – 2007. – V. 66. – P. 732 – 738.

SPECTROPHOTOMETRIC STUDY OF INTERACTION OF β -CYCLODEXTRIN AND BENZENE IN AQUEOUS SOLUTIONS

I.M. Trofymchuk, D.Yu. Lyashenko, L.A. Belyakova

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
General Naumov Str. 17, 03164 Kyiv-164*

The interaction of molecules of benzene and β -cyclodextrin in aqueous solutions has been studied by means of UV spectroscopy. Given the change of absorption parameters of UV spectra of aqueous solutions of benzene after adding β -cyclodextrin a stoichiometric composition and formation parameters of supramolecular structures “ β -cyclodextrin – benzene” were established. It was proved, that in aqueous solutions essentially 1:1 inclusion complex [β -CD] : [Benz] is formed. Stability constant for 1:1 inclusion complex at 18 – 30 °C, and thermodynamic parameters of its formation were calculated.