



УДК 543.544

Изучение комплексообразования летучих органических соединений с β -циклодекстрином и его производными в водных растворах методом парофазного газохроматографического анализа



Т. С. Капралова, Л. А. Онучак, Ю. Г. Кураева, Н. В. Парийчук

Капралова Татьяна Сергеевна, кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии и хроматографии, Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королева, kapralova.ts@ssau.ru

Онучак Людмила Артемовна, доктор химических наук, заведующий кафедрой физической химии и хроматографии, Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королева, onuchakla@mail.ru

Кураева Юлия Геннадьевна, кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии и хроматографии, Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королева, kuravaeva81@mail.ru

Парийчук Нина Владимировна, кандидат химических наук, заведующий лабораторией кафедры физической химии и хроматографии, Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королева, niposcka92@mail.ru

Апробированы две методики определения констант комплексообразования «летучее органическое соединение (ЛОС) – 2-гидроксипропил- β -циклодекстрин (НР- β -ЦД)» методом парофазного газохроматографического анализа. Показано, что величины констант комплексообразования ЛОС с НР- β -ЦД, рассчитанные с применением двух подходов, сопоставимы друг с другом. В ряду гомологов наблюдается увеличение констант комплексообразования с увеличением молярной массы и дипольного момента молекул. Из сравнения рассчитанных констант комплексообразования (40° С) с литературными данными (25° С) установлено, что с ростом температуры наблюдается снижение способности НР- β -ЦД образовывать комплексы включения с исследованными ЛОС.

Ключевые слова: циклодекстрин, константа комплексообразования, летучее органическое соединение, парофазный газохроматографический анализ.

Поступила в редакцию: 04.12.2019 / Принята: 14.01.2020 / Опубликовано: 31.08.2020

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-3-254-258>

В последнее время активно развивается направление химии, основанное на использовании циклодекстринов и их производных, способных к образованию комплексов включения [1, 2]. Известно, что циклодекстрины (ЦД) способны значительно повышать кажущуюся растворимость органических соединений с низкой полярностью за счет иммобилизации летучих органических соединений (ЛОС) в полость в водной фазе, что способствует повышению физико-химической стабильности и биодоступности соединения. В связи с этим актуальными являются исследования по изучению комплексообразования ЦД с ЛОС в водных растворах.

Целью данной работы являлось изучение комплексообразования летучих органических соединений с 2-гидроксипропил- β -циклодекстрином в водных растворах методом парофазного газохроматографического анализа с использованием двух подходов.

Материалы и методы

В качестве объектов исследования использовали 2-гидроксипропил- β -циклодекстрин (НР- β -ЦД) фирмы «Sigma-Aldrich» и летучие органические соединения циклического строения. НР- β -ЦД представляет собой макроциклическое соединение, состоящее из 7 остатков D-(+)-глюкопиранозы, соединенных друг с другом α -1,4-связями, в которых некоторые гидроксильные группы замещены на гидроксипропильные. Его физико-химические характеристики и структурная формула представлены в табл. 1.

В качестве изучаемых летучих органических соединений использовали бензол и его производные. Их некоторые физико-химические свойства представлены в табл. 2.

Для проведения парофазного газохроматографического анализа летучие органические вещества с концентрацией 0,008–0,013 мМ в воде или водном растворе 2-гидроксипропил- β -циклодекстрина (1–10 мМ) помещали в герметичный сосуд и выдерживали при температуре 40° С в течение 40 мин до установления равновесия. Далее отбирали паровую фазу в объеме 1 мл и вводили в испаритель газового хроматографа. Для каждого анализа готовили новую пробу.

Таблица 1 / Table 1

Структурная формула и некоторые характеристики 2-гидроксипропил-β-циклодекстрина
The structural formula and some characteristics of 2-hydroxypropyl-β-cyclodextrin

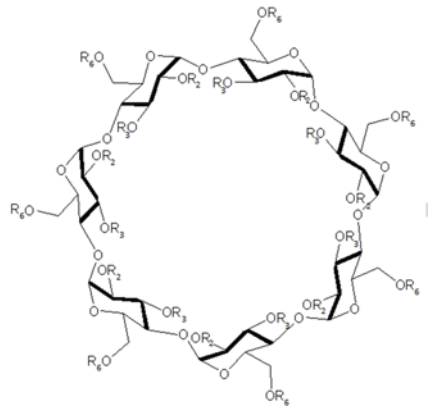
Структурная формула / Structural formula	R	M, г/моль / M, g / mol	Температура плавления, °С / Melting temperature, °С
	-H или -CH ₂ CH(OH)CH ₃	1540	290–300

Таблица 2 / Table 2

Физико-химические свойства ЛОС
Physical and chemical properties of VOC

№	ЛОС / VOC	M, г/моль / M, g/mol	μ, D	ρ, г/мл (40° С) / ρ, g/ml (40° С)
1	Бензол / Benzene	78,1	0,5	0,8584
2	Толуол / Toluene	92,1	0,4	0,8483
3	Этилбензол / Ethylbenzene	106,2	0	0,8495
4	Изопропилбензол / Isopropylbenzene	120,2	0	0,8450
5	Орто-ксилол / 1,2-Dimethylbenzene	106	0,85	0,8633
6	Мета-ксилол / 1,3-Dimethylbenzene	106	1,7	0,8470
7	1,3,5-Триметилбензол / 1,3,5-Trimethylbenzene	120,2	0,2	0,8500

Парофазный анализ проводили на газовом хроматографе TRACE GC 2000 фирмы «Thermo Finnigan» с пламенно-ионизационным детектором (ПИД), с капиллярной хроматографической колонкой HP-624 с 6%-цианопропил-фенил-94%-диметилполисилоксановой неподвижной фазой (30 м×0.32 мм, $d_f=1.8$ мкм) фирмы «HEWLETT PACKARD» (США). Термостагирование проводили с использованием термостата от автосамплера AS 2000, стабильность поддержания температуры $\pm 0,1$ °С. Газ-носитель – азот, объемная скорость на выходе из колонки 2 см³/мин. Избыточное давление на входе в колонку 83 кПа. Температура испарителя 250° С. Температура детектора 250° С.

Для расчета констант комплексообразования в работе были применены 2 методики.

Согласно первому подходу [3], предлагается использовать одну концентрацию ЛОС в воде,

варьируя концентрацию циклодекстрина. Для расчета константы комплексообразования требуется построить зависимость площади пика в ЦД растворе от содержания ЛОС в водной фазе, угол наклона которой соответствует величине кажущейся константы Генри:

$$A = K'_H [\text{ЛОС}]_{\text{Aq}},$$

где A – площадь пика в ЦД растворе, K'_H – кажущаяся константа Генри, $[\text{ЛОС}]_{\text{Aq}}$ – концентрация ЛОС в водной фазе.

Используя найденные величины кажущейся константы Генри K'_H , определяют концентрацию свободного циклодекстрина по формуле

$$[\text{ЦД}] = [\text{ЦД}]_0 - \frac{(A_0 - A)}{K'_H},$$

где A_0 – площадь пика ЛОС без циклодекстрина, A – площадь пика ЛОС после добавления ци-



клодекстрина, $[ЦД]$ – концентрация свободного циклодекстрина после достижения равновесия в системе, $[ЦД]_0$ – исходная концентрация циклодекстрина.

Далее строится зависимость отношения площади ЛОС в водном растворе без ЦД к площади в присутствии ЦД от концентрации несвязанного ЦД, угол наклона прямой соответствует константе комплексообразования K_f :

$$A_0 / A = 1 + K_f \cdot [ЦД].$$

Согласно второй методике [4], варьируется соотношение объема жидкой (V_{Aq}) и газовой (V_G) фаз, которые находятся в равновесии, а концентрация ЛОС и ЦД остается постоянной.

Из линейной зависимости вида

$$\frac{[ЛОС]_{Aq,0}}{A} = \frac{1}{\alpha} \cdot \left(\frac{V_G}{V_{Aq}} + \frac{1}{K_H} \right)$$

находится константа Генри (K_H), и далее рассчитывается константа комплексообразования по формуле

$$K_f = (K_H + 1) \frac{A_0 / A - 1}{[ЦД]_0}.$$

Результаты и их обсуждение

Примеры хроматограмм исследованных ЛОС представлены на рис. 1. Из представленных хроматограмм видно, что площади пиков ЛОС при внесении НР- β -ЦД в водную фазу уменьшились, что указывает на образование комплексов «гость – хозяин».

При изучении комплексообразования методом парофазного газохроматографического анализа предполагается, что связывание НР- β -ЦД с «гостем» (ЛОС) происходит в соотношении 1 : 1. На рис. 2 представлена зависимость площади пика этилбензола от концентрации НР- β -ЦД.

Видно, что зависимость выглядит как нисходящая кривая без максимумов и изломов, что подтверждает образование с этилбензолом комплексов включения состава 1 : 1. Аналогичные зависимости получены для всех изученных ЛОС.

С помощью двух вышеописанных методик определены константы комплексообразования (K_f) «летучее органическое соединение – НР- β -ЦД». Установлено, что величины констант комплексообразования ЛОС с НР- β -ЦД, рассчитанные с применением двух способов, сопоставимы друг с другом (табл. 3). Это свидетельствует о применимости обоих подходов для расчета констант комплексообразования.

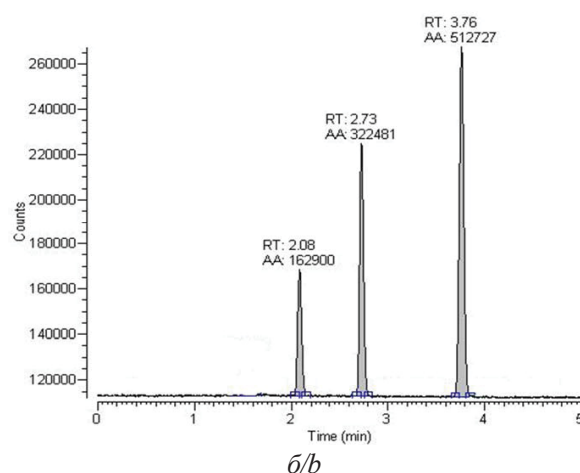
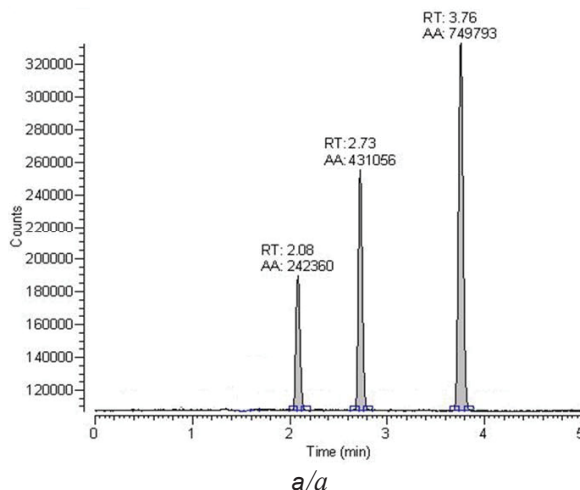


Рис. 1. Хроматограммы равновесной паровой фазы водных растворов ЛОС без НР- β -ЦД (а) и в присутствии НР- β -ЦД (б) (пики ЛОС слева направо – бензол, толуол, этилбензол) Fig. 1. Chromatograms of the equilibrium vapor phase of VOC aqueous solutions without HP- β -CD (a) and VOC aqueous solutions with HP- β -CD (b) (VOC peaks from the left to theright being benzene, toluene, ethylbenzene)

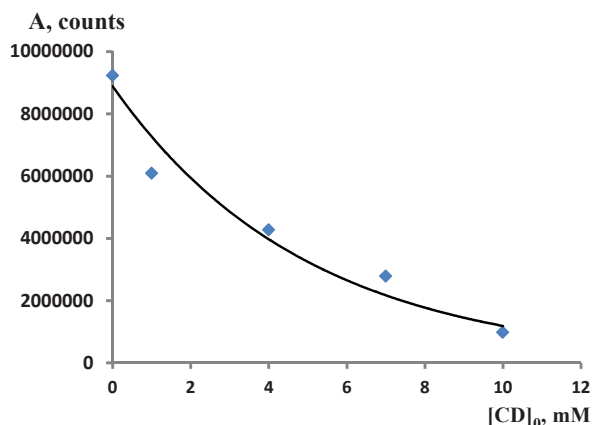


Рис. 2. Зависимость площади пика этилбензола от исходной концентрации НР- β -ЦД Fig. 2. The dependence of the ethylbenzene peak area on the initial concentration of HP- β -CD

Результаты расчета константы комплексообразования (K_f) для исследованных веществ
The results of the calculation of complexation constant (K_f) for the studied substances

№	Вещество / Substance	K_f, M^{-1}		
		Подход / Approach (40° C)		Литературные данные / Literature Data (25° C)
		№ 1	№ 2	
1	Бензол / Benzene	85	81 ± 19	94 ^[3] ; 99 ± 5 ^[5]
2	Толуол / Toluene	155	118 ± 21	131 ^[3] ; 170 ± 13 ^[5]
3	Этилбензол / Ethylbenzene	242	196 ± 60	303 ^[3]
4	Изопропилбензол / Isopropylbenzene	514	–	1102 ^[3]
5	Орто-ксилол / 1,2-Dimethylbenzene	243	–	187 ± 5 ^[5] ; 263 ^[3]
6	Мета-ксилол / 1,3-Dimethylbenzene	249	–	167±13 ^[5] ; 244 ^[3]
7	1,3,5-Триметилбензол / 1,3,5-Trimethylbenzene	41	–	50 ^[5]

Из табл. 3 видно, что K_f гомологов бензола возрастают с увеличением молярной массы и дипольного момента молекул. Следует отметить, что расположение заместителей в молекуле ЛОС также оказывает существенное влияние на величину константы комплексообразования, что, вероятно, обусловлено различием объемов молекул и способности входить и удерживаться в полости НР-β-ЦД. Так, изопропилбензол и 1,3,5-триметилбензол имеют одинаковую молекулярную массу, а константы комплексообразования для них отличаются более чем в 10 раз. Из сравнения рассчитанных констант комплексообразования (40° C) с литературными данными (25° C) установлено, что с ростом температуры наблюдается снижение способности НР-β-ЦД образовывать комплексы включения с исследованными ЛОС.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 4.5883.2017/8.9(0777-2017-0005) в рамках выполнения госзадания).

Список литературы

1. Fourmentin S., Crini G., Lichtfouse E. Cyclodextrin applications in medicine, food, environment and liquid crystals. Springer International Publishing, 2018. 249 p.
2. Rahbar T., Kaghazchi M. S. Modeling of packed absorption tower for volatile organic compounds emission control // Intern. J. Environ. Sci. Tech. 2005. Vol. 2, № 3. P. 207–215. DOI: 10.1007/BF03325877
3. Fourmentin S., Ciobanu A., Landy D., Wenz G. Space filling of β-cyclodextrin and β-cyclodextrin derivatives by volatile hydrophobic guests // Beistein J. Org. Chem. 2013. Vol. 9. P. 1185–1191. DOI: 10.3762/bjoc.9.133
4. Lantz A. W., Wetterer S. M., Armstrong D. W. Use of the three phase model and headspace analysis for the facile determination of all partition/association constants for highly volatile solute cyclodextrin – water systems // Anal. Bioanal. Chem. 2005. Vol. 383. P. 160–166. DOI: 10.1007/s00216-005-0030-9
5. Szaniszló N., Fenyvesi É., Balla J. Structure-Stability Study of Cyclodextrin Complexes with Selected Volatile Hydrocarbon Contaminants of Soils // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. 2005. Vol. 53. P. 241–248. DOI: 10.1007/s10847-005-0245-6

Образец для цитирования:

Капралова Т. С., Онучак Л. А., Кураева Ю. Г., Парийчук Н. В. Изучение комплексообразования летучих органических соединений с β-циклодекстрином и его производными в водных растворах методом парофазного газохроматографического анализа // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2020. Т. 20, вып. 3. С. 254–258. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-3-254-258>

The Study of the Complexation of Volatile Organic Compounds with β-cyclodextrin and Its Derivatives in Aqueous Solutions by Headspace Gas Chromatographic Analysis

T. S. Kapralova, L. A. Onuchak, Yu. G. Kuraeva, N. V. Pariichuk

Tatyana S. Kapralova, <https://orcid.org/0000-0003-3379-2035>, Samara National Research University, 34 Moskovskoye shosse, Samara 443086, Russia, kapralova.ts@ssau.ru

Lyudmila A. Onuchak, <https://orcid.org/0000-0001-7893-6579>, Samara National Research University, 34 Moskovskoye shosse, Samara 443086, Russia, onuchakla@mail.ru



Yuliya G. Kuraeva, <https://orcid.org/0000-0003-1512-8421>, Samara National Research University, 34 Moskovskoye shosse, Samara 443086, Russia, kuraeva81@mail.ru

Nina V. Pariichuk, <https://orcid.org/0000-0003-3588-0936>, Samara National Research University, 34 Moskovskoye shosse, Samara 443086, Russia, ninocka92@mail.ru

Two methods of determining the complexation constants of "volatile organic compound (VOC) – 2-hydroxypropyl- β -cyclodextrin (HP- β -CD)" were tested by headspace gas chromatographic analysis. It was shown that the complexation constants of VOC with HP- β -CD calculated using 2 approaches were comparable with each other. The increase in complexation constants was observed for homologues with the increase in the molar mass and dipole moment of molecules. Having compared the calculated complexation constants (40° C) with the published data (25° C) it was found that the increase in temperature led to the decrease in the ability of HP- β -CD to form inclusion complexes with the studied VOC.

Keywords: cyclodextrin, stability constant, volatile organic compound, headspace gas chromatographic analysis.

Received: 04.12.2019 / Accepted: 14.01.2020 /

Published: 31.08.2020

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

Acknowledgements: This work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (project No. 4.5883.2017/8.9(0777-2017-0005)).

References

1. Fourmentin S., Crini G., Lichtfouse E. *Cyclodextrin applications in medicine, food, environment and liquid crystals*. Springer International Publishing, 2018. 249 p.
2. Rahbar T., Kaghazchi M. S. Modeling of packed absorption tower for volatile organic compounds emission control. *Intern. J. Environ. Sci. Tech.*, 2005, vol. 2, no. 3, pp. 207–215. DOI: 10.1007/BF03325877
3. Fourmentin S., Ciobanu A., Landy D., Wenz G. Space filling of β -cyclodextrin and β -cyclodextrin derivatives by volatile hydrophobic guests. *Beistein J. Org. Chem.*, 2013, vol. 9, pp. 1185–1191. DOI: 10.3762/bjoc.9.133
4. Lantz A. W., Wetterer S. M., Armstrong D. W. Use of the three phase model and headspace analysis for the facile determination of all partition/association constants for highly volatile solute cyclodextrin – water systems. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2005, vol. 383, pp. 160–166. DOI: 10.1007/s00216-005-0030-9
5. Szaniszló N., Fenyvesi É., Balla J. Structure-Stability Study of Cyclodextrin Complexes with Selected Volatile Hydrocarbon Contaminants of Soils. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 2005, vol. 53, pp. 241–248. DOI: 10.1007/s10847-005-0245-6

Cite this article as:

Kapralova T. S., Onuchak L. A., Kuraeva Yu. G., Pariichuk N. V. The Study of the Complexation of Volatile Organic Compounds with β -cyclodextrin and β -cyclodextrin Derivatives in Aqueous Solutions by Headspace Gas Chromatographic Analysis. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2020, vol. 20, iss. 3, pp. 254–258 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-3-254-258>