

УДК 544.16:544.7

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНА С ИЗОМЕРНЫМИ ХЛОРОГЕНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Е.Ю. Олейниц, В.И. Дейнека

*Белгородский государственный национальный
исследовательский университет, Белгород, Россия
e-mail:812887@bsu.edu.ru*

*Определены константы комплексообразования β -циклодекстрина (ЦД) с хлорогеновыми кислотами с использованием обращенно-фазовой ВЭЖХ с добавками "хозяина" в подвижную фазу. Установлено, что наибольшей константой устойчивости комплексов характеризуется 5-кофеоилхинная кислота, меньшие значения константы получены для 4-кофеоилхинной кислоты (криптохлорогеновой) и 3-кофеоилхинной (неохлорогеновой) кислоты. При этом показано, что величина константы не зависит от типа обращенной фазы (C18, C8 или C4), что указывает на отсутствие или небольшое влияние модификации стационарной фазы циклодекстрином *in situ*.*

*The constants of β -cyclodextrin (CD) complexation with chlorogenic acids using reversed-phase HPLC with "host" additives in the mobile phase were determined. It is established that the greatest stability constant of the complexation is characterized by a 5-caffeoyquinic acid, smaller values of the constants were obtained for 4-caffeoyquinic (cryptochlorogenic) and 3-caffeoyquinic (neochlorogenic) acids. It is shown that the value of the constant does not depend on the type of reversed phase (C18, C8 or C4), which indicates the absence or slight effect of modification of the stationary phase by cyclodextrin *in situ*.*

Метод добавок циклодекстринов (молекул «хозяев») в подвижную фазу в обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) широко используется в мировой практике для определения констант комплексообразования «гость – хозяин». Однако при использовании метода следует учитывать возможность модифицирования *in situ* поверхности обращенных фаз (обычно – октадецил-модифицированных силикагелей) циклодекстринами. Опасность такой модификации более чем очевидна, поскольку известно, что циклодекстрины в

водных растворах легко образуют нерастворимые в воде комплексы включения с алканами. При этом добавки органического модификатора (ацетонитрила), способного конкурировать с исследуемым соединением за место в полости «хозяина», необходимые при проведении экспериментов в ВЭЖХ, не во всех случаях разрушают такие комплексы.

Моделирование взаимодействия циклодекстрина с поверхностными группами химически модифицированного силикагеля с использованием метода молекулярной механики (ММ+ в программном продукте HyperChem) показало, вероятность прочной модификации поверхности силикагеля с бутильными (вместо октадецильных) радикалами существенно снижена.

Поэтому в настоящей работе константы комплексообразования определяли на трех типах обращенных фаз: С4, С8 и С18. При адекватности использованного метода величины констант комплексообразования должны быть независимыми от типа использованной стационарной фазы, если все изменения в удерживании «гостя».

В использованном в работе методе предполагается, что если а) образуется комплекс включения ($AЦД$) соединения A с циклодекстрином ($ЦД$) в соотношении 1 : 1:



с константой комплексообразования $K(A)$:

$$K(A) = \frac{[AЦД]}{[A] \cdot [ЦД]} \quad (2)$$

б) и если при этом образовавшийся комплекс не способен сорбироваться на стационарной фазе (из-за гидрофильности внешней поверхности $ЦД$), то

в) фактор удерживания компонента A , $k_i(A)$ уменьшается (по сравнению с фактором удерживания без добавок циклодекстрина, $k_0(A)$), за счет роста суммарной концентрации компонента A в подвижной фазе (*подв.*) – в изолированном (точнее сольватированном компонентами подвижной фазы) виде и в виде комплекса $AЦД$, то для расчета константы комплексообразования можно воспользоваться уравнением 4:

$$k_i(A) = \frac{[A]_{\text{сорб.}}}{[A]_{\text{подв.}} + [AЦД]_{\text{подв.}}} = \frac{[A]_{\text{сорб.}}}{[A]_{\text{подв.}}} \cdot \frac{1}{1 + K(A) \cdot [ЦД]_i} = \frac{k_0(A)}{1 + K(A) \cdot [ЦД]_i}, \quad (3)$$

$$\frac{k_0(A)}{k_i(A)} = 1 + K(A) \cdot [ЦД]_i \quad (4)$$

Для С4 стационарной фазы в элюентах состава 8 об.% ацетонитрила и 1 об.% муравьиной кислоты в воде были получены следующие значения констант устойчивости: 154, 86 и 49 моль⁻¹·л для 5-кофеоилхинной, 4-кофеоилхинной и 3-кофеоилхинной кислот, соответственно. Удивительно то, что для первой из перечисленных кислот константа устойчивости оказалась даже больше суммы констант устойчивости двух остальных изомеров. Такой порядок изменения констант комплексообразования не коррелирует ни с одним из использованных в работе дескрипторов, включая CLOGP и варианты доступной для растворителей различной полярности и заряда поверхности молекул.

При уменьшении концентрации ацетонитрила для 6 об.% константы, естественно возросли до 183, 95 и 63 моль⁻¹·л для 5-кофеоилхинной, 4-кофеоилхинной и 3-кофеоилхинной кислот, соответственно. При этом рост абсолютной величины константы вновь оказался самым большим для 5-кофеоилхинной кислоты, что можно должно быть следствием высвобождения большего количества молекул ацетонитрила при комплексообразовании. При сорбции же на поверхности обращенно-фазового сорбента наибольший наклон в уравнении Снайдера наблюдается для 4-кофеоилхинной кислоты:

$$\lg k(i) = \lg k_w(i) - S_i \cdot \varphi, \quad (5)$$

в котором рассматривается зависимость логарифма фактора удерживания вещества (k) от объемной доли органического модификатора, φ . Следовательно, конформационные состояния сопоставляемых соединений могут иметь первостепенное значение при образовании комплексов включения.

Наконец, особенно важно то, что при переходах между стационарными фазами С4 – С8 – С18 экспериментальные точки укладывались практически на одну линию на графике зависимости отношения факторов удерживания и концентрации циклодекстрина по уравнению (4), что подтвердило независимость полученных значений от строения обращенной фазы, что подтвер-

ждает предположение о отсутствии влияния модифицирования стационарной фазы на полученные результаты.

© Олейниц Е.Ю., Дейнека В.И., 2018 г.

УДК 546.06+546.05

ИНТЕРКАЛЯЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ АНИОНОВ В СТРУКТУРУ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ

В.Н. Герасимчук, О.Е. Лебедева

*Белгородский государственный национальный
исследовательский университет, Белгород, Россия
viktoriagerasimchuk@yandex.ru*

Рассмотрена возможность интеркаляции органических кислот (лимонной, малоновой и щавелевой) в межслоевое пространство гидроталькита тремя различными способами. Структура образцов изучена методами рентгенофазового анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния, ИК-спектроскопии и СЭМ. Интеркаляция подтверждена во всех случаях. Установлено, что наиболее кристаллическими являются интеркалаты, полученные методом ионного обмена в гидротермальных условиях. При использовании метода соосаждения в образцах наблюдается наличие аморфной фазы. В незначительных количествах кислоты адсорбируются на поверхности слоистых двойных гидроксидов.

The possibility of intercalation with tri- and dibasic acids (citric, malonic and oxalic) in interlayer space of hydrotalcite by three various ways was studied. The structure of the samples was analyzed by XRD, Raman- and IR-spectroscopy as well as SEM. Intercalation is confirmed in all cases. It has been observed that the most crystalline intercalated compound was one synthesized by anion exchange with hydrothermal treatment. Presence of amorphous phase is identified in the sample obtained by coprecipitation. Acids are adsorbed on the surface of layered double hydroxides in minor amounts.

Слоистые двойные гидроксиды (сокращенно их называют СДГ) – это класс слоистых неорганических материалов, являющихся по своей природе основными солями. Их структура сформирована катионами металлов в октаэдрическом окружении гидроксид-анионов [1]. В межслоевом пространстве располагаются анионы, компенсирующие положительный заряд металлгидроксидных слоев, а также молекулы воды. Особенности структуры