

Ciklodextrinek komplexképzése talajszennyező szénhidrogénekkal

| | |
|---|-----------|
| 1. Bevezető | 2 |
| 2. Célkitűzés..... | 2 |
| 3. Kísérleti rész..... | 3 |
| 3.1. FELHASZNÁLT ANYAGOK | 3 |
| 3.2. MINTAELŐKÉSZÍTÉS | 4 |
| 3.2.1 Illékonyság méréshez..... | 4 |
| 3.2.2 Oldékonyság méréshez..... | 4 |
| 3.3. MÉRÉSI KÖRÜLMÉNYEK | 4 |
| 3.3.1 Az illékonyság méréshez használt gázkromatográfiás módszer..... | 4 |
| 3.3.2 Az oldékonyság méréshez használt UV-VIS módszer..... | 5 |
| 3.4 A STABILITÁSI ÁLLANDÓ MEGHATÁROZÁSÁNAK MENETE | 6 |
| 3.4.1. Gőztéranalízissel | 6 |
| 3.4.2. Oldékonyság méréssel | 8 |
| 4. Eredmények és következtetések | 11 |
| 4.1. GŐZTÉRANALÍZISSEL KAPOTT EREDMÉNYEK..... | 11 |
| 4.1.1 Normál alkánok vizsgálata..... | 11 |
| 4.1.2 Cikloalkánok vizsgálata | 13 |
| 4.1.3 Aromás szénhidrogének vizsgálata:..... | 15 |
| 4.2 UV-VIS MÓDSZERREL KAPOTT EREDMÉNYEK..... | 17 |
| 4.2.1. Metil-, dimetil-, trimetil-benzol | 17 |
| 4.2.2. A benzol és különböző alkil-benzolok: | 20 |
| 4.2.3. A di- illetve trimetil-benzolok:..... | 22 |
| 4.3. A KÉT MÓDSZER ÖSSZEHASONLÍTÁSA:..... | 26 |
| 5. Eredmények összefoglalása: | 28 |

1. Bevezető

Az előző szakmai részjelentésben leírtuk hogy bizonyos ciklodextrinek alkalmazása szennyezett talaj extrahálásakor a szerves oldószeres (hexán-aceton) extraktumhoz hasonló eredményt ad a gázkromatográfiás vizsgálatok során. Azt is megfigyeltük, hogy a ciklodextrinek segítségével sokkal kisebb mennyiségű és szűkebb szénatomszám-tartományba eső szénhidrogént tudunk leoldani a talajszemcsékről. A ciklodextrineknek azonban, nem is az a feladatuk, hogy az összes szénhidrogén szennyezőanyagot eltávolítsák a talajszemcsék felületéről, hanem a szennyezőanyagok *folymatos* szállítása a mikroorganizmusok működési helyére, a talaj vizes fázisába. Megelőző kísérletek azt igazolják, hogy a RAMEB nagy mértékben és széles szénatomszám tartományban, a HP β CD kisebb mértékben mobilizálja a szennyezést a talajban. A különbségek okait keresve kezdtünk el egy szisztematikus kísérletsorozatot, mely arra a gondolatmenetre épült, miszerint az, hogy a talajból az adott ciklodextrin mennyi szennyezőanyagot tud mobilizálni, függ a keletkezett zárványkomplexek stabilitásától, amely a stabilitási, (asszociációs) állandóval jellemezhető.

2. Célkitűzés

Ezen tanulmány célja, hogy –ahol lehetséges- két különböző módszerrel (oldékonyság és illékonyság változása) különböző anyagcsoportok egyes illékony komponenseire (lineáris alkánok, cikloalkánok, aromások) megállapítsuk a stabilitási állandókat, megvizsgáljuk a stabilitási állandó változását a szénatomszám ill. elágazások növekedésének függvényében, valamint oldhatósági izotermákat vegyünk fel, melyből a keletkezett komplex ill. vendégmolekula aránya meghatározható. Vizsgálatunk kiterjedt egyes aromás szénhidrogének orto-, para- és meta-izomerjeire is, melynek eredményéből megfigyelhetjük, hogy az egyes ciklodextrinek szelektív módon képeznek-e komplexet a kérdéses izomerek valamelyikével vagy sem.

3. Kísérleti rész

3.1. Felhasznált anyagok

1. táblázat: Felhasznált anyagok

| | Szennyezőanyag | Gyártó, gyártási szám |
|-------------------------|-----------------------|------------------------------|
| n-szénhidrogének | n-Hexán | Merck, SupraSolv I 04171 232 |
| | n-Heptán | Reachim >99% |
| | n-Oktán | Aldrich, 23316 048 |
| | n-Nonán | Merck, S3850138 330 |
| | n-Dekán | Sigma, 77H0646 |
| | n-Undekán | Merck, S32925 217 |
| | n-Dodekán | Aldrich, 08022BI-051 |
| Ciklikus szénhidrogének | Ciklohexán | Merck, S36270 246 |
| | Metil-ciklohexán | Merck, S37061 302 |
| Aromás szénhidrogének | Benzol | Ferak, 00243 |
| | Toluol | Sigma, 38H3630 |
| | o-xilol | Merck, S37880 310 |
| | m-xilol | Fluka, 449471/1 |
| | p-xilol | Merck, S35408 305 |
| | Etilbenzol | Merck, S37895 324 |
| | 1,2,3-trimetilbenzol | Aldrich, 03919JA-303 |
| | 1,2,4-trimetilbenzol | Merck, S27683 308 |

| Ciklodextrin típusa | Gyártó, gyártási szám |
|--|------------------------------|
| α -ciklodextrin (α CD) | Wacker, 60P093 |
| γ -ciklodextrin (γ CD) | Wacker, 80P081 |
| β -ciklodextrin (β CD) | Wacker, 70P082 |
| hidroxipropil- β -ciklodextrin (HP β CD) | Cyclolab, CYL-1816 |
| Random metil- β -ciklodextrin (RAMEB) | Wacker, 71T022 |
| Acetil- β -ciklodextrin (Ac β CD) | Cyclolab, CYL-507/16 |

3.2. Mintaelőkészítés

3.2.1 Illékonyság méréshez

5-30 mg vendégmolekulát (szennyezőkomponenst) mértünk 10 ml desztillált vizet tartalmazó 19,5 ml-es gőztéranalízishez használt edénybe 100 mg ciklodextrin hozzáadásával ill. ciklodextrin nélkül. A ciklodextrin nélküli minták a kalibráló oldatok.

3.2.2. Oldékonyság méréshez

A minták mennyisége 5 ml volt, melyek különböző koncentrációban tartalmaztak ciklodextrint. A 0; 1; 2; 3; 4 és 5%-os CD-oldathoz ill. β -CD esetén 0; 0,25; 0,5; 1; 1,25 és 1,5%-os oldathoz a vendégmolekulát feleslegben (100 μ l) adtuk. Az edényeket jól lezártuk, majd a mintákat az egyensúly megfelelő beállása érdekében 24 órán át mágneses keverővel kevertettük. A kapott emulziót vagy szuszpenziót centrifugáltuk (10 min, 5000 ford./min), majd az alsó tiszta réteg kivétele után 50%-os etanollal hígításokat készítettünk az UV felvételekhez.

3.3. Mérési körülmények

3.3.1 Az illékonyság méréshez használt gázkromatográfiás módszer

| | |
|----------------------|--|
| Gázkromatográf: | Shimadzu GC-17A |
| Állófázis: | HP-1 (13m \times 0,2mm \times 0,11 μ m) |
| Detektor: | Lángionizációs detektor (FID) |
| Injektor: | Shimadzu AOC-5000 automata injektor |
| Injektálási program: | Gőztéranalízishez használt edényeket 40 percig szobahőmérsékleten kevertettük. A kevertetés után 500 μ l mintát injektáltunk a gázkromatográfba a gőztérből egy szobahőmérsékletű tüvel. |

Hőfok program: A kolonnát 50°C-on tartjuk 10 percig, majd 180°C-ra fűtjük 10°C/min-es felfűtési sebességgel, a szennyezések eltávolítása céljából 250°C-ra felfűtjük 25°C/min-os felfűtési sebességgel és 13 percig ezen a hőmérsékleten tartjuk.

Injektor hőmérséklete: 230°C

Detektor hőmérséklete: 230°C

Technika: Split 9:1

Lineáris áramlási sebesség: 21 cm/sec

3.3.2 Az oldékonyság méréshez használt UV-VIS módszer

HP 8452A Diode Array spektrofotométerrel vettük fel a mintaoldatok spektrumát 200-510 nm hullámhossz tartományban. A kiértékeléshez 50 %-os vizes alkoholban készített kalibrációt használtunk.

2. táblázat: A vizsgált molekulák meghatározásához használt hullámhossz maximum értékek

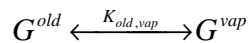
| | λ_{\max} [nm] |
|-----------------------------|-----------------------|
| Benzol | 255 |
| Toluol | 262 |
| Etilbenzol | 262 |
| o-xilol | 263 |
| m-xilol | 265 |
| p-xilol | 267 |
| 1,2,4-Trimetilbenzol | 268 |
| 1,2,3-Trimetilbenzol | 265 |

3.4 A stabilitási állandó meghatározásának menete

3.4.1. Gőztéranalízissel^{1, 2}

Az 1. ábra mutatja a gőztéranalízis során lejátszódó folyamatokat. A rendszerben két egyensúlyt látunk. A gőztérben lévő szabad vendégmolekulák egyensúlyban vannak az oldatban lévő szabad vendégmolekulákkal (1), illetve az oldatban lévő minden komplexbe zárt vendégmolekula egyensúlyban van a szabadon maradt oldott vendégmolekulákkal (2),.

Az egyensúlyi folyamatok a következőképpen írhatók le $\{(1) \text{ egyensúly}\}$:

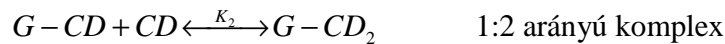


ahol $K_{old,vap}$ a vendégmolekula gőz- és a folyadékfázis közötti megoszlási hányadosa, G^{old}

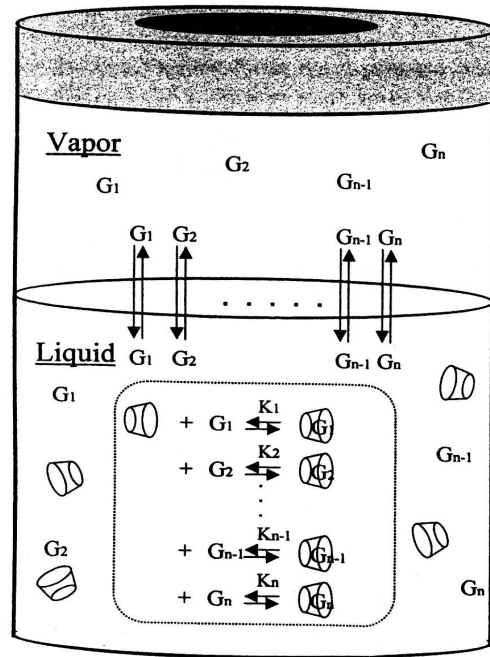
az oldatban, G^{vap} pedig a gőztérben lévő szabad

vendégmolekulák száma. Ez a két mennyiség természetesen nem azonos, hiszen adott hőmérsékleten csak bizonyos mennyiségű vendégmolekula tud a gőztérbe kerülni.

(2) egyensúly, az egyensúlyi folyamatok folyadékfázisban a következők:



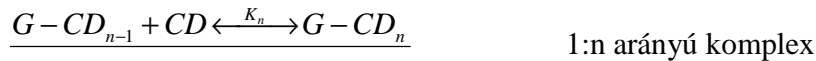
·
·
·



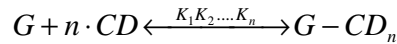
1. ábra: A gőztéranalízis sémája

¹ Yoshihiro Saito, Kaname Hashizaki, Hiroyuki Taguchi, Kazuo Tomono, Hiroko Goto and Naotake Ogawa, Drug Development and Industrial Pharmacy, 26 (10), 1111-1114 (2000)

² Yoshihiro Saito, Kazunobu Yoshihara, Izumi Tanemura, Haruhisa Ueda and Takatoshi Sato, Chem. Pharm. Bull., 45 (10), 1711-1713 (1997)



A fenti egyenletek összesítéseként a következő egyenlethez jutunk:



Ahol G a vendégmolekula, CD a ciklodextrin és K pedig a komplex stabilitási állandó. A stabilitási állandó értéke az összes lejátszódó folyamatra:

$$K_1 K_2 \dots K_n = \prod_{i=1}^n K_i = \frac{[G - CD_n]}{[G] \cdot [CD]^n}$$

[G],[G-CD],[CD] jelöli a szabad ill. a komplexbe zárt vendégmolekula, valamint a ciklodextrin koncentrációját. A végső formula tehát a stabilitási állandó kiszámítására a következő:

$$K = K^o \left(1 + \sum_{n=1}^N \prod_{i=1}^n K_i [CD]^n \right)$$

A fenti összefüggés pl. 1:2 arányú komplex (G-CD₂) esetén:

$$K = K^o \left(1 + K_1 [CD] + K_1 K_2 [CD]^2 \right)$$

A vendégmolekula anyagmérlege a vizes oldatban:

$$[G]_t = [G^{old}] + [G - CD]$$

ahol [G]_t a vendégmolekula teljes koncentrációja az oldatban, amely az egyensúly beállta után az oldatban lévő szabad vendégmolekula koncentrációból [G^{old}] illetve a komplexbe zárt vendégmolekula koncentrációjából [G-CD] tevődik össze. Göztéranalízis során a gőztérben lévő szabad vendégmolekula koncentrációt nem ismerjük, hiszen a vendégmolekula gőz- és a folyadékfázis közötti megoszlási hányadosa ($K_{old,vap}$) is ismeretlen. A gőz-folyadék megoszlási hányados meghatározását hidaljuk át úgy, hogy a gőztérben lévő szabad vendégmolekula koncentrációt a Henry-törvényen alapuló kalibrációból meghatározzuk meg, amely a Raoult törvényből származtatható:

$$\frac{p}{p^0} = \gamma^\infty x \quad \text{Raoult törvény}$$

$$p = H \cdot x \quad \text{Henry-törvény}$$

Ahol p a vendégmolekula parciális nyomása a folyadékfázis felett, p^0 a vendégmolekula gőznyomása a vendégmolekula „tiszta” állapotában, γ^∞ a vendégmolekula moláris aktivitási

koefficiense, H a vendégmolekula Henry-állandója, x a vendégmolekula koncentrációja az oldatban. A gőznyomásértékek gőztéranalízis esetén megfeleltethetők a vendégmolekulára mért csúcsterületekkel. Kalibráció esetén a minta nem tartalmaz ciklodextrint, így a gőztérben lévő vendégmolekula koncentráció a (I) egyensúly alapján az oldatban lévő szabad vendégmolekula koncentráció ismeretében meghatározható.

A minta feletti gőztérben lévő szabad vendégmolekula koncentrációt **1:1** arányú komplex esetén így a következő módon számíthatjuk:

$$G_i = \frac{[G]_f}{1 + K \cdot [CD]} ,$$

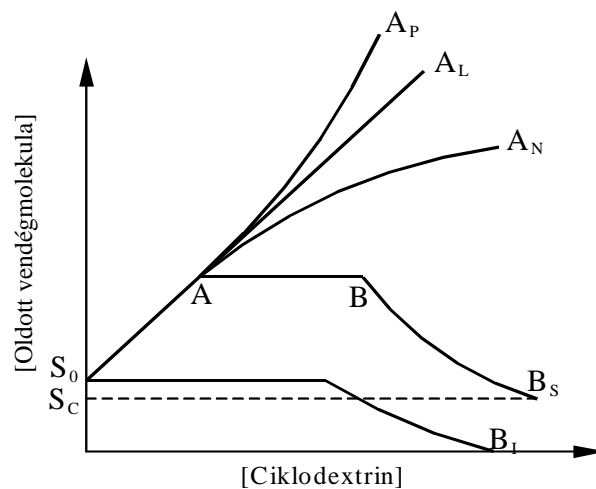
amelyből K stabilitási állandó kiszámítható. A számítást ezzel a képlettel végeztük el minden mérési pontra, majd átlagoltuk a kapott értékeket.

3.4.2. Oldékonyság méréssel^{3, 4}

Egy rosszul oldódó potenciális vendégmolekula vizes szuszpenziójához ciklodextrint adva, megfelelő ideig tartó rázással elért egyensúlyi állapotban, a vendégmolekula oldékonysága megnövekszik az oldatban. Ennek mértékét az oldékonysági izoterma típusal jellemezzük. Az oldékonyság-növekedés lehet monoton, nőhet valamilyen határértékig vagy csökkenhet is. Utóbbi esetben a ciklodextrin komplexek vízóldékonysága a tiszta ciklodextrinhez képest lecsökken, az oldatból kristályos formában gyorsan kiválnak. (Az ún. fázisoldékonysági diagramokat a 2. ábra szemlélteti.)

³ Szejtli, J.: Magyar Kémikusok Lapja, **XLV. 3-4**, 1990, 99-101.

⁴ Szejtli, J.: Cyclodextrins and their inclusion complexes, Akadémia, Bp. 1982, 201-202.



2. ábra: Az oldékonysági izotermák típusai

A fázisoldékonysági izoterma A típusú, ha csak oldott komplex képződik. Ha a komplex oldékonysága limitált, B típusú izotermát kapunk. Ha csak oldhatatlan komplex képződik, a vendégmolekula oldékonysága nem nő, B_I típusú az izoterma. B_S típusú az izoterma, ha a vendégmolekula oldékonysága nő (S_I) az eredeti vizes oldékonysági értékéhez képest (S₀), míg eléri az A pontot, ahol megközelíti a komplex oldékonysági értékhatárát. A ciklodextrin koncentrációt tovább növelve a vendég oldékonysága nem nő tovább, megkezdődik a komplex kicsapódása az oldatból. A B pontban a rendszerben lévő összes szilárd vendégmolekula zárványkomplekként van jelen. Tehát további ciklodextrin hozzáadásakor is az egyensúly az asszociáció irányába tolódik el, az oldékonyság asszimmetrikusan közelít a zárványkomplexhez tartozó oldékonysági értékhez (S_C).

Ha azon ciklodextrin koncentráció-tartományban dolgozunk, ahol nem érjük el a komplex oldékonysági határát, A típusú izotermát kapunk. Ekkor az oldékonyság lineárisan nő, változatlan sztöchiometria mellett. A sztöchiometria változása okozza az A_P típusú izoterma lineáristól való pozitív irányú eltérését. A komplex további vendégmolekulákkal asszociálódik (2:3, stb.). Az A_N típusú izoterma esetén a rendszer bonyolultabb, lehetséges a komplexben a gazdamolekula arányának növekedése (2:1 arányra) vagy a vendég ill. a komplex hidratációjának változása (pl. a vendég ionizációja miatt).

Az izoterma iránytangenséből és a tengelymetszetéből könnyen meghatározható egy látszólagos stabilitási állandó, mert még telített oldatban sem garantálható, hogy a vizsgált anyag monomer. A stabilitási állandó értékét jelentősen befolyásolja az asszociáció mértéke, az egyensúlyi

komponensek különböző mértékű hidratációja, stb., de mivel ezek a hatások általában konstansok, megbízható és reprodukálható stabilitási állandók kaphatók ezzel a módszerrel.

A vendégmolekula $[G]$ ill. a ciklodextrin $[CD]$ totál koncentrációja az oldatban 1:1 arányú komplexképzés esetén így írható fel:

$$[G]_T = [G] + [G-CD] = [G] + K[G][CD]$$

$$[CD]_T = [CD] + [G-CD] = [CD] + K[G][CD]$$

Az oldatban, melyben a telítési koncentrációt mérjük, az egyik kísérletben ciklodextrint nem tartalmaz, így komplexet sem, majd a ciklodextrin jelenlétének köszönhetően a vendégmolekula koncentrációjának növekedését tapasztaljuk. Így a nem komplexált vendégmolekula koncentráció mindig azonos az egyensúlyi koncentrációval $[G]$.

Tehát az oldékonysági izoterma meredeksége a következő módon adható meg:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{[G]_T - [G]}{[CD]_T} = \frac{K[G]}{1 + K[G]}$$

Ebből a K -t kifejezve:

$$K = \frac{\operatorname{tg} \alpha}{[G](1 - \operatorname{tg} \alpha)}$$

ahol $[G]$ az egyenes tengelymetszete.

Így látható, hogy a stabilitási állandó és a meredekség között nem lineáris az összefüggés.

Az 1:1 mólarányú komplexre tehát a kezdeti lineáris szakasz iránytangenséből és tengelymetszetéből számítható a komplex stabilitási állandó.

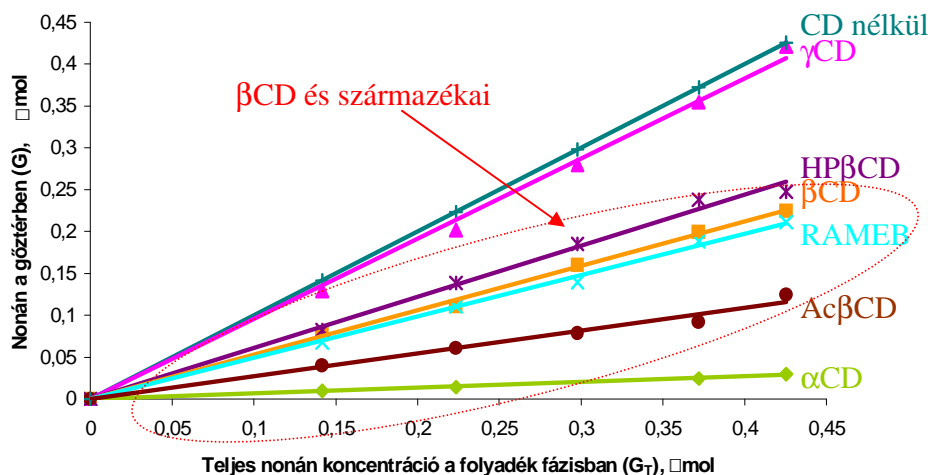
A B_1 típusú izotermánál a zárványkomplex gyakorlatilag oldhatatlan, így kezdeti emelkedő szakasz nem figyelhető meg, ez a típusú izoterma nem alkalmas a stabilitási állandó meghatározására.

4. Eredmények és következtetések

4.1. Gőztéranalízissel kapott eredmények

4.1.1 Normál alkánok vizsgálata

A Henry-törvényen alapuló görbék ismeretében megállapíthatjuk, hogy az adott ciklodextrin milyen arányú komplexet képez az adott vendégmolekulával. Ha egyenest kapunk, akkor a képződött komplex molaránya nem változik a koncentrációval, feltehetően 1:1 arányú, ha ettől eltérő, akkor bonyolultabb sztöchiometriájú (1:2, 1:3, 2:1, stb.) komplexről van szó, ahol a molarány a koncentráció növelésekor változik. Ilyen kalibrációs egyenesek láthatók a 3. ábrán a nonán példáján.

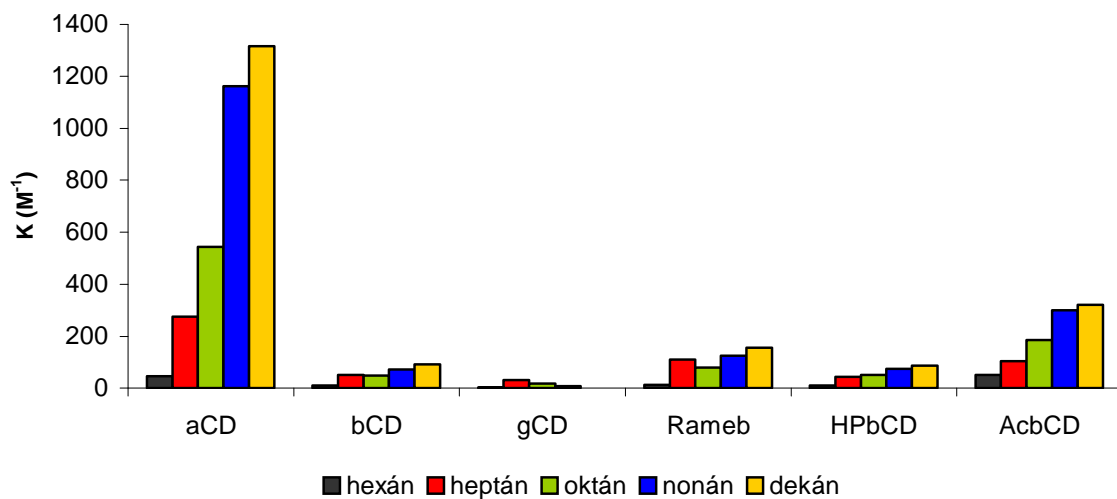


3. ábra: Henry-törvényen alapuló kalibrációs egyenes a nonán esetén

A görbék alakjából jól látható, hogy többnyire 1:1 arányú komplexek keletkeznek, kivételt képez a nonán esetén a γCD, ahol enyhe hajlás figyelhető meg. Nem csak 1:1 arányú komplex jelenlétére a stabilitási állandó szórása is utal, ebben az esetben egyértelmű stabilitási állandó csökkenés tapasztalható a nonán koncentráció növekedésének függvényében. Az egyenesek meredeksége a keletkezett komplex stabilitását jellemzi, minél kevésbé meredek, annál stabilabb. Látható, hogy a jelen esetben az αCD képezi a legstabilabb, a γCD pedig a legkevésbé stabil

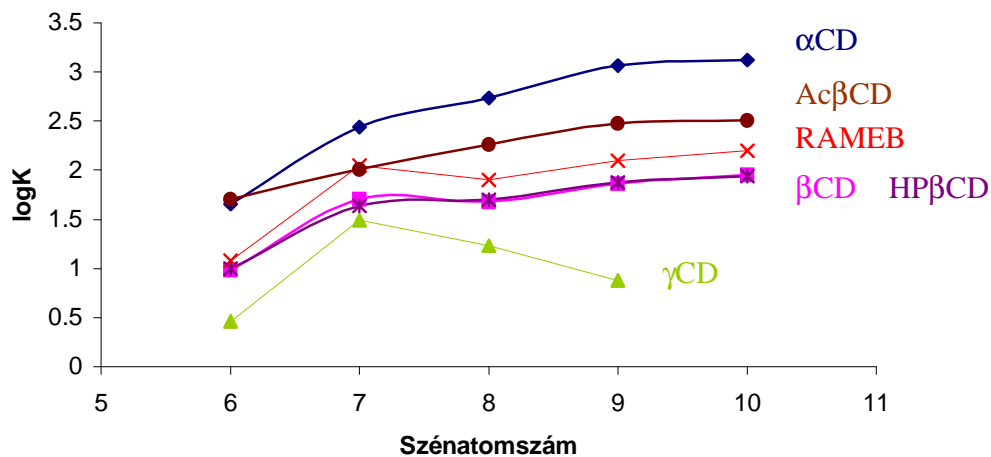
komplexet a vendégmolekulával. A β CD származékok közül az Ac β CD adja a legnagyobb stabilitású komplexet. Ez a tapasztalat az összes vizsgált n-alkánra igaz.

A 4.a és b ábrák a stabilitási állandó szénlác-hossztól való függését mutatja. Az oszlopdiagramok magassága mutatja, hogy az α CD képezi a legstabilabb, a γ CD pedig a legkevésbé stabil komplexet a n-alkánokkal. A szénlác hossza is befolyásolja a stabilitási állandó értékét, minél hosszabb a szénlác, annál stabilabb komplex keletkezik. Ez a hatás az α CD esetén mutatkozik leginkább. C₁₀-nél nagyobb szénlácú n-alkánt nem vizsgáltunk, mert a mérésnek határt szab a vendégmolekula illékonyága. A lineáris alkánok hajlamosak több ciklodextrinnel komplexet képezni, ezt nevezzük nyaklác vagy rotaxán szerkezetnek, ez okot adhat a stabilitási állandó növekedésének a szénlác hosszának függvényében, de a stabilitási állandó növekedésének mérésekor.



4.a ábra: A stabilitási állandó függése a szénlác hosszától n-alkánok esetén

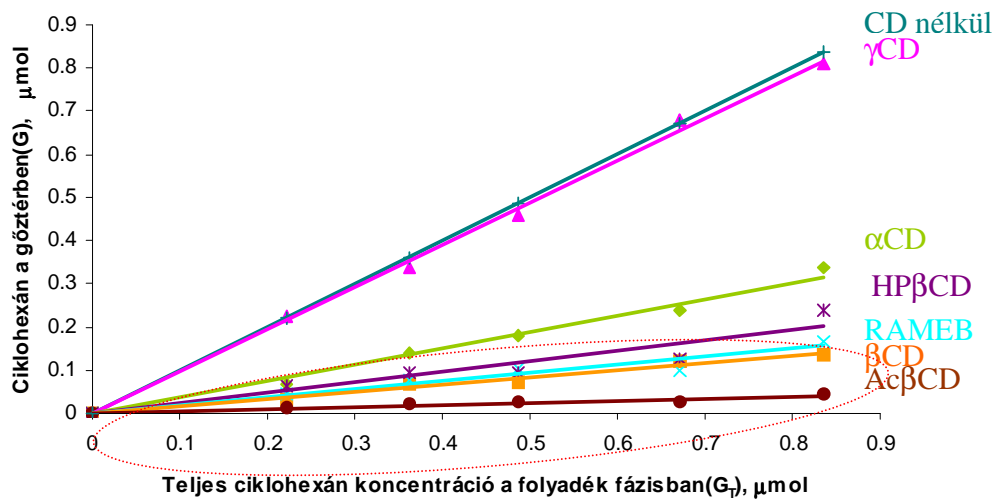
A szénatomszám függvényében a logK értékeket a 4.b ábrán mutatjuk be, mely ábrázolási mód a n-alkánok affinitását mutatja az egyes ciklodextrinek felé. Ezek alapján felállítható az affinitási sorrend, miszerint α CD > Ac β CD > RAMEB > β CD \cong HP β CD > γ CD.



4.b ábra: A stabilitási állandó függése a szénlánc hosszától n-alkánok esetén

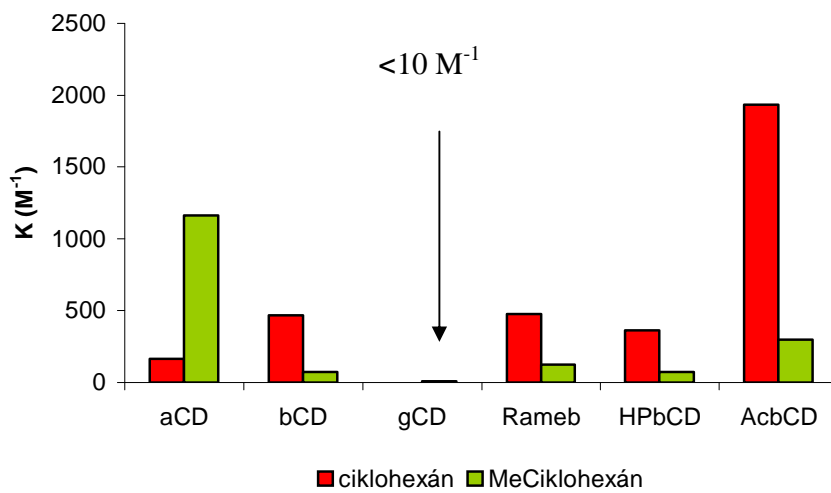
4.1.2 Cikloalkánok vizsgálata

A cikloalkánok közül eddig csak a ciklohexánt és a metilciklohexánt vizsgáltuk. Ugyanazon ábrázolási módokat alkalmaztuk erre a vegyületcsoportra is, mint az előzőekben. Cikloalkánok esetén stabilitási sorrendbeli változást tapasztaltunk. Ebben az esetben a β CD származékok képzik a legstabilabb komplexet, ezek közül is az Ac β CD a legjobb komplexképző. A γ CD ugyan a Henry-törvénynek megfelelő viselkedést mutat, ennek ellenére a kiszámolt stabilitási állandó értékek meglehetősen szórnak, ez lehet jele a bonyolultabb összetételű komplex jelenlétének. A 5. ábrán a ciklohexán példáját láthatjuk.



5. ábra: Henry-törvényen alapuló kalibrációs egyenes a ciklohexán esetén

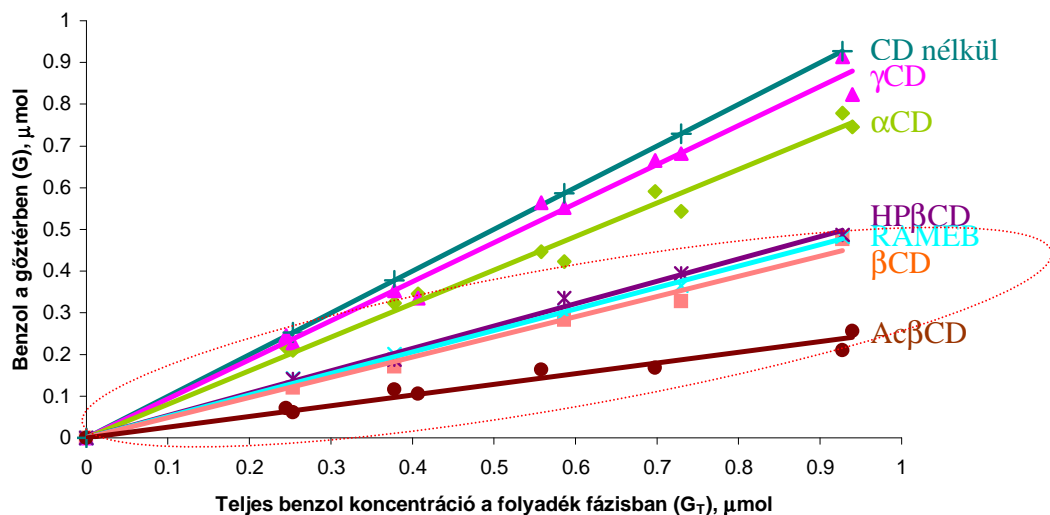
A 6. ábra mutatja, hogy az αCD esetén nő a stabilitás a szénlác ill. elágazás növekedésével, míg az összes többi ciklodextrin esetén ezzel ellentétes hatást tapasztaltunk. Ennek a hatásnak az értelmezéséhez még további mérésekre van szükség.



6. ábra: A ciklohexán és metilciklohexán stabilitási állandója

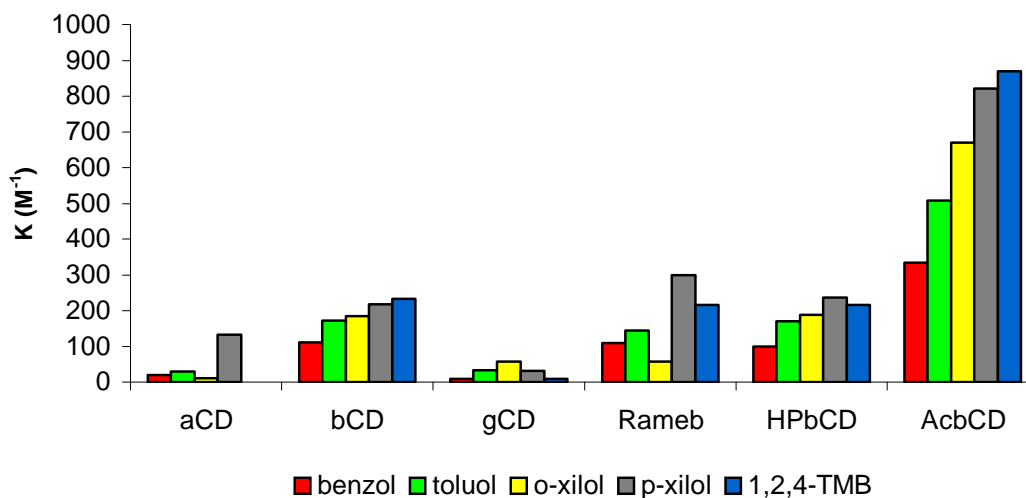
4.1.3 Aromás szénhidrogének vizsgálata:

Aromás szénhidrogének (benzolszármazékok) hasonló viselkedést mutatnak, mint a ciklikus vegyületek, ugyanis ezek is a β CD származékokkal képezik a legerősebb komplexet, melyek közül az Ac β CD-vel képzett komplex a legstabilabb. Itt is igaz a γ CD-nél megfigyelt eddigi tapasztalat, miszerint hiába mutat a Henry-törvénynek megfelelő viselkedést, a kiszámolt stabilitási állandó értékek meglehetősen szórnak utalva a bonyolultabb sztöchiometriájú komplexek jelenlétére. A 7. ábrán a benzol példáját láthatjuk.



7. ábra: Henry-törvényen alapuló kalibrációs egyenes a benzol esetén

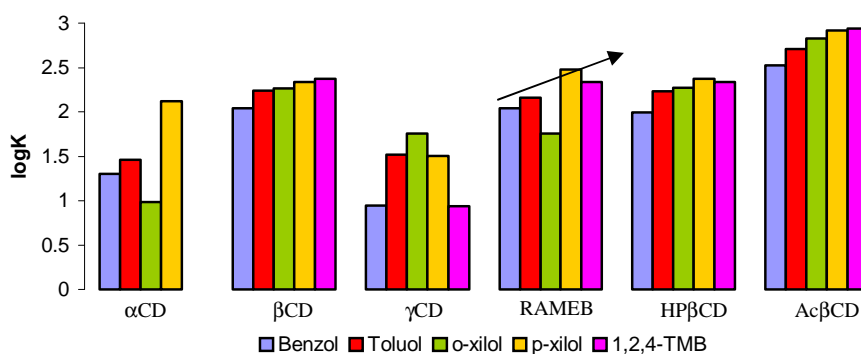
A 8.a ábrán megfigyelhető, hogy növelve a szénatomszámot, azaz az aromás gyűrű elágazásainak számát illetve hosszúságát a komplex stabilitása egyre nagyobb, természetesen csak addig nő, amíg el nem éri azt a méretet, amely már nem fér el a ciklodextrin gyűrű belsejében.



8.a ábra: A stabilitási állandó függése az elágazások számától aromás vegyületek esetén

Az 1,2,4-TMB α CD elegy vizsgálata esetén a vendégmolekula koncentrációjának növekedése függvényében a stabilitási állandó csökkent, így ennek ábrázolása nem volt lehetséges.

A 8.b ábrán a szénatomszám-növekedés függvényében ábrázoltuk a $\log K$ értékeket mindegyik ciklodextrin esetén, a szénatomszám értékek a vegyület mellett, zárójelben található. Látható, hogy az egyes ciklodextrinek mennyire válogatnak az ugyanazon szénatomszámú (8) o-xilol és a p-xilol között. Az affinitás sorrendje a következő: α CD > RAMEB > γ CD > HP β CD \cong β CD > Ac β CD. Ha lineáris összefüggést várunk az előzőekhez hasonlóan a szénatomszám növekedés függvényében, akkor a p-xilol ennek megfelelően viselkedik és beleillik a nyíl által jelzett tendenciába.



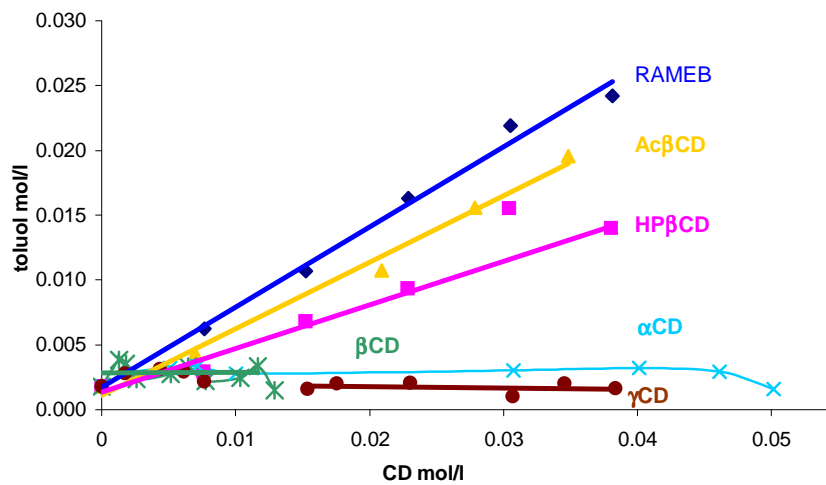
8.b ábra: A stabilitási állandó függése az elágazások számától aromás vegyületek esetén

4.2 UV-VIS módszerrel kapott eredmények

4.2.1. Metil-, dimetil-, trimetil-benzol

Az első vizsgált molekula a toluol volt. A toluol oldékonyságát leginkább a vízben legjobban oldódó β CD származék, a RAMEB fokozta. A kapott oldékonysági izoterma típusa A_L . A másik két szubsztituált β CD, az Ac β CD és a HP β CD is jelentősen javította a toluol oldékonyságát. Az alap ciklodextrinek (α -, β -, γ CD) esetén a mintákban csapadék jelent meg, oldhatatlan komplex képződött. A ciklodextrin koncentráció növekedésével nő a csapadék mennyisége.

A stabilitási állandó A_L típusú izoterma esetén egyszerűen meghatározható, az alap ciklodextrinek esetén viszont további mérésekre van szükség, melyből egyértelműen meghatározható, hogy B_S vagy B_I típusú-e az izoterma, hiszen a kis ciklodextrin koncentrációknál kapott oldékonyság növekedés nem szignifikáns (10. ábra).



10. ábra: A toluol oldhatósági izotermái a különböző ciklodextrinek oldataiban szobahőmérsékleten

A p-xilol és az 1,2,4-trimetilbenzol esetén tapasztalt oldékonyságfokozó hatások sorrendjét a 3. táblázatban foglaltuk össze a toluolhoz hasonlóan.

3. táblázat: Az oldékonyságfokozó hatás változása a metil-csoportok számának függvényében

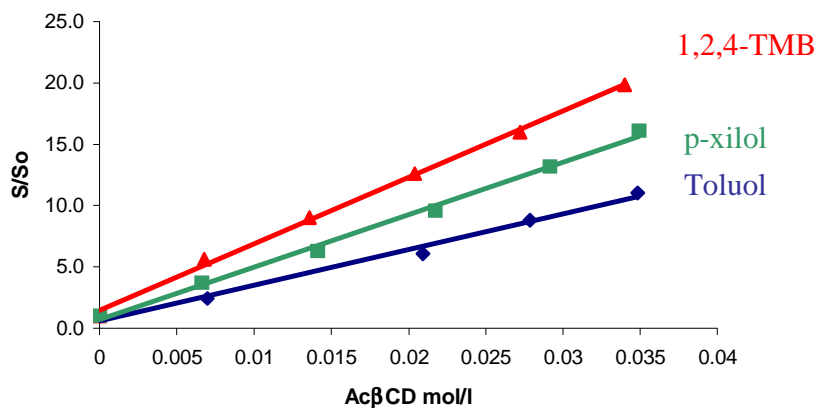
| <i>Vendégmolekula</i> | <i>Metil-csoportok száma</i> | <i>Oldékonyságfokozó hatás sorrendje</i> |
|-----------------------|------------------------------|---|
| toluol | 1 | RAMEB > Ac β CD > HP β CD |
| p-xilol | 2 | Ac β CD \approx RAMEB > HP β CD |
| 1,2,4-trimetil-benzol | 3 | Ac β CD > RAMEB \approx HP β CD |

p-xilolra a fent említett β -ciklodextrin származékokra A_L típusú izotermákat kaptunk. Az α CD a p-xilol esetén enyhe oldékonyság fokozó hatású ugyan, de a stabilitási állandó meghatározásához, a kezdeti emelkedő szakasz vizsgálatához több mérési pontra lenne szükség a kis koncentráció tartományban. A β CD ill. a γ CD nem befolyásolja a p-xilol oldékonyságát.

Az 1,2,4-trimetil-benzol esetén, az α CD oldékonyság fokozó hatása kicsi, de szignifikáns, míg a γ CD oldékonyság csökkentő hatása jelentős. A γ CD hatására a vendégmolekula koncentrációja az oldatban erősen lecsökkent, a ciklodextrin kicsapta az 1,2,4-trimetilbenzolt az oldatból (B_1 típusú izoterma). A β CD itt sem okozott számottevő változást.

A 3. táblázatból az is látható, hogy a metil-csoportok számának gyarapodásával az oldékonyságnövelő hatékonyság sorrendje megváltozott, ennek molekulaszervezeti okai lehetnek. Az oldékonyságfokozó hatás akkor a legnagyobb, ha a vendégmolekula a lehető legjobban illeszkedik a gazdamolekula üregébe. Az, hogy a RAMEB a benzolgyűrűn lévő metil-csoportok számának növekedésével egyre hátrébb kerül a hatékonysági sorrendben, azt mutatja, hogy a toluol számára biztosítja a legjobb illeszkedést. A metil-csoportok számának növekedése a vendégmolekulán nagyobb molekulaméretet jelent. Ezek a nagyobb molekulák is jól illeszkednek a flexibilisebb Ac β CD üregébe.

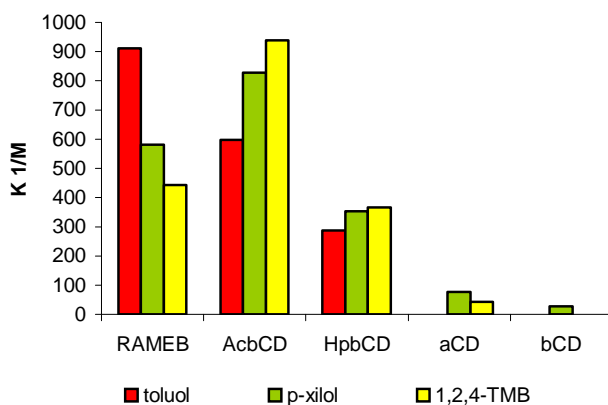
A következőkben a vendégmolekulákra kapott oldékonyság fokozó hatást ábrázoltuk az egyes ciklodextrinek oldataiban. A vizes ciklodextrin oldatban mért oldékonyságot (S) a vízben mért oldékonysághoz (S_0) viszonyítva az oldékonyság növekedésre jellemző értékeket kapunk. Ezeket ábrázoltuk a ciklodextrin koncentráció függvényében, amelyet az Ac β CD példáján a 11. ábrán mutatunk be.



11. ábra: Metil-benzolok vizes AcβCD oldatban mért oldékonyság növekedése

Míg a RAMEB oldatokban az oldékonyság növekedésben egészen kis különbségeket tapasztaltunk, az AcβCD oldatokban a metil-csoportok számának növekedésével nőtt az S/S_0 hányados. Az 1,2,4-trimetil-benzol esetén kb. 20-szoros az oldékonyság növekedés.

A felvett oldhatósági izotermákból a már említett képlettel kiszámítottuk az egyes vendégmolekulák és ciklodextrinek komplexeinek stabilitási állandóit. Sajnos a mérési eredmények szórása a kis koncentráció tartományban a legtöbb vizsgált vendégmolekulára nem tette lehetővé, hogy az α -, β - és γ CD esetében is mindenhol meghatározzuk a stabilitási állandókat.



12. ábra: A metil-, dimetil- és trimetilbenzolok stabilitási állandói

4.2.2. A benzol és különböző alkil-benzolok:

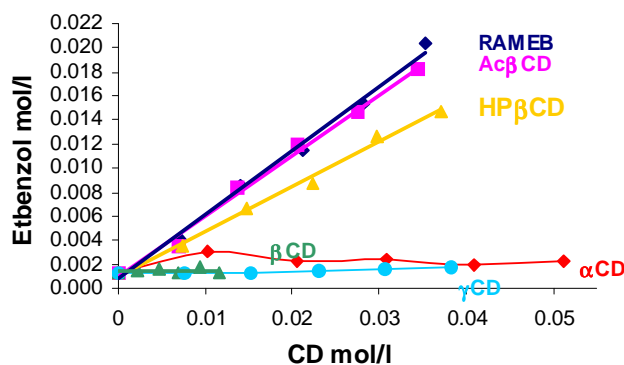
Az első vizsgált molekula a benzol volt. A benzol oldékonyságát az Ac β CD fokozza leginkább, ezt kis különbséggel a RAMEB követi, majd a HP β CD. A kapott izotermák A_L típusúak. Hasonlóan oldékonyságfokozó hatású a β CD, míg a γ CD csökkenti az oldékonyságot. Az α CD nem okoz számottevő változást. A mérés pontosságát nagy mértékben befolyásolta a benzol illékonysága, ezzel magyarázható a mérési pontok szórása.

A csoportba tartozó következő vendégmolekula a már tárgyalt toluol, a harmadik vendégmolekula pedig az etilbenzol. Az oldékonyságfokozó hatást az alkil-csoport méretétől függően az 4. táblázat tartalmazza.

4. táblázat: Az oldékonyságfokozó hatás változása az alkil-csoportok méretének függvényében

| Vendégmolekula | Alkil-csoport | Oldékonyságfokozó hatás sorrendje |
|----------------|----------------------------------|---|
| benzol | – | Ac β CD > RAMEB > HP β CD |
| toluol | -CH ₃ | RAMEB > Ac β CD > HP β CD |
| etilbenzol | -CH ₂ CH ₃ | RAMEB \approx Ac β CD > HP β CD |

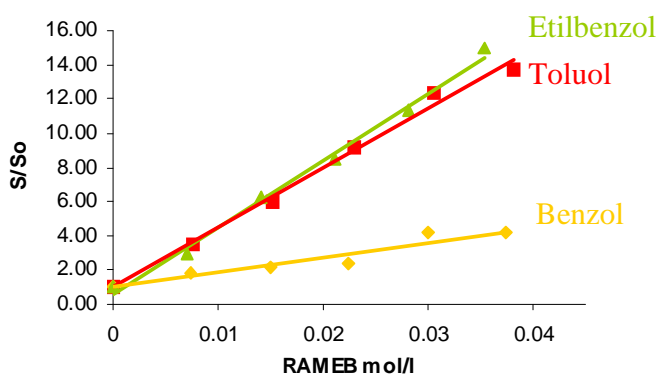
A toluolnál tapasztaltakhoz hasonlóan a RAMEB okozta a legnagyobb oldékonyságnövekedést az etilbenzol esetén, ezt mutatja a 13. ábra. A szubsztituált ciklodextrinekre A_L típusú izotermákat kaptunk. Az alap ciklodextrineknél nem tapasztaltunk számottevő hatást. A toluolnál tapasztaltakkal azonos módon a minták itt is csapadékosak voltak, oldhatatlan komplex képződött. Az izotermák típusa ill. a stabilitási állandó meghatározásához szintén további mérésekre van szükség.



13. ábra: Az etilbenzol oldhatósági izotermái a különböző ciklodextrinek oldataiban szobahőmérsékleten

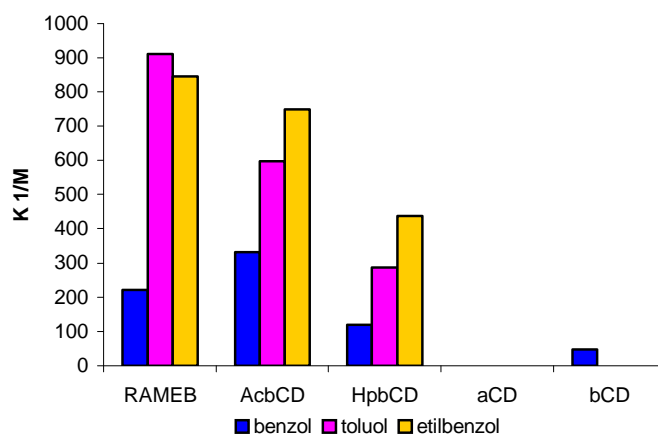
Ezen vendégmolekula csoportra is megállapítható, hogy a szubsztituált ciklodextrin származékok fokozzák a vendégmolekulák oldékonyságát. Benzol esetén leginkább az Ac β CD, majd a RAMEB és a HP β CD, míg a másik két vendégmolekulánál a RAMEB okozza a legnagyobb hatást.

Itt is látszik, hogy az oldékonyságfokozó hatékonyság sorrendje fokozatosan változik a benzolgyűrűn szubsztituált alkilcsoport méretének növekedésével, ezt a hatást mutatja a 4. táblázat. A legnagyobb oldékonyság növekedést az etilbenzol/RAMEB rendszer esetén tapasztaltuk. Az oldékonyság növekedés sorrendje mindhárom ciklodextrin származék esetén azonos: benzol<toluol<etilbenzol. Egyetlen szubsztituens esetén az alkilcsoport hosszának növekedése kedvező a komplexképzés szempontjából, a molekula egyre mélyebben tud elhelyezkedni a ciklodextrin üregében. A RAMEB példáján mutatjuk be ezt a hatást a 14. ábrán.



14. ábra: Benzolszármazékok vizes RAMEB oldatban mért oldékonyság növekedése

A 15. ábrán látható, hogy a szubsztituens jelenléte nagyobb stabilitású komplex keletkezéséhez vezet. Az elágazás hosszának növekedésével –kivétekt képez a RAMEB esete- nő a stabilitási állandó értéke.



15. ábra: Az alkil-benzolok stabilitási állandói

4.2.3. A di- illetve trimetil-benzolok:

4.2.3.1. A dimetil-benzolok:

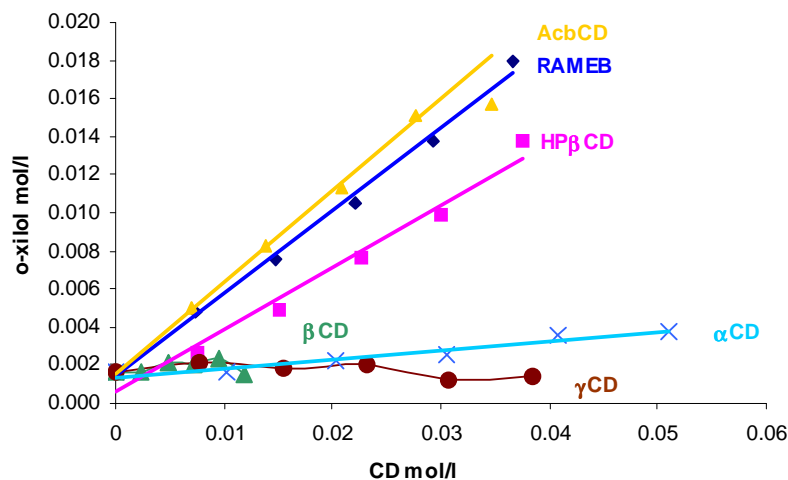
Ebben a kategóriában mindhárom dimetil-benzolt, az orto-, meta- és para-xilolt egyaránt vizsgáltuk.

Az oldékonyságfokozó hatás változását a metilcsoportok elhelyezkedése szerint az 5. táblázat mutatja.

5. táblázat: Az oldékonyságfokozó hatás a xilol különböző izomerei esetén

| <i>Vendégmolekula</i> | <i>Metil-csoportok elhelyezkedése</i> | <i>Oldékonyságfokozó hatás sorrendje</i> |
|-----------------------|---------------------------------------|--|
| o-xilol | orto | AcβCD ≈ RAMEB > HPβCD |
| m-xilol | meta | AcβCD ≈ RAMEB > HPβCD |
| p-xilol | para | AcβCD ≈ RAMEB > HPβCD |

A kísérlet során az αCD mintái nem voltak csapadékosak. Így várható volt az eredmény, melyet az oldhatósági izotermán látunk, hogy az αCD kissé fokozza az o-xilol oldékonyságát. Mind a négy esetben lineáris, A_L típusú az izoterma. A βCD igen kis mértékben növeli az o-xilol oldékonyságát. A γCD enyhe oldékonyság csökkentő hatása ugyancsak leolvasható a 16. ábráról.

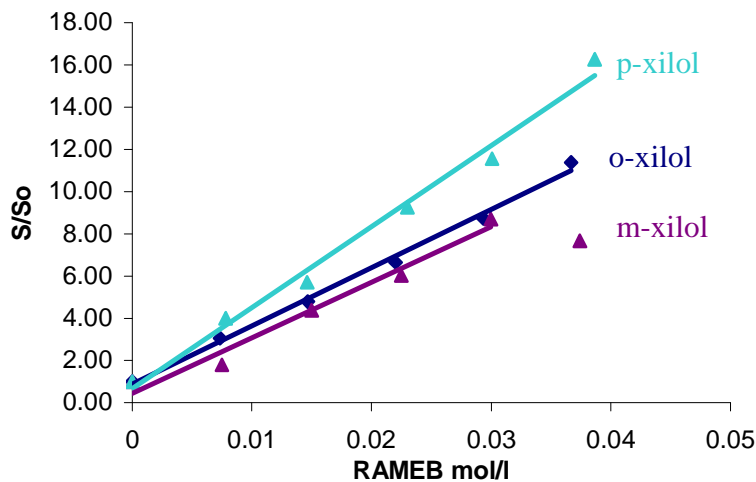


16. ábra: Az o-xilol oldhatósági izotermái a különböző ciklodextrinek oldataiban szobahőmérsékleten

A m-xilol az o-xilolhoz hasonlóan viselkedik. Kis, de az o-xilolhoz képest nagyobb oldékonyság fokozó hatást mutat az α CD is. Ezen esetekben, az o-xilolnál tapasztaltakkal megegyezően, A_L típusú izotermákat kaptam. A β CD esetén is tapasztaltunk igen kis oldékonyság fokozást. A γ CD pedig kissé csökkenti az oldékonyságot.

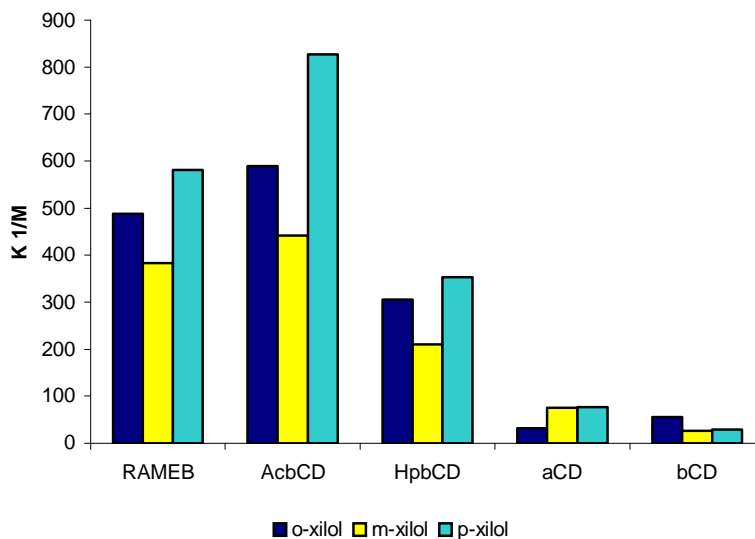
A harmadik vendégmolekula a már korábban leírt p-xilol, ahol az előző két esethez igen hasonló hatásokat tapasztaltunk.

A metilcsoportok elhelyezkedése az oldékonyság fokozás mértékét befolyásolja. A szubsztituált β CD-k leginkább a p-xilol oldékonyságát növelik. Az o-xilol és a m-xilol esetén az oldékonyság növekedés közel azonos. A p-xilol rúd alakú molekulájához képest az o- és m-xilol molekulái szélesebbek, valószínűleg kevésbé hatolnak be a ciklodextrin üregébe. Ezen izomerek esetén tapasztalt oldékonyságfokozó hatást mutatja a 17. ábra a RAMEB esetén.



17. ábra: Xilolok vizes RAMEB oldatban mért oldékonyság növekedése

A xilol-izomerek stabilitási állandóit a 18. ábra szemlélteti, amelyről látható, hogy a komplexképzési sorrend a β CD származékok esetén a következő: para>orto>meta.



18. ábra: A xilol-izomerek stabilitási állandói

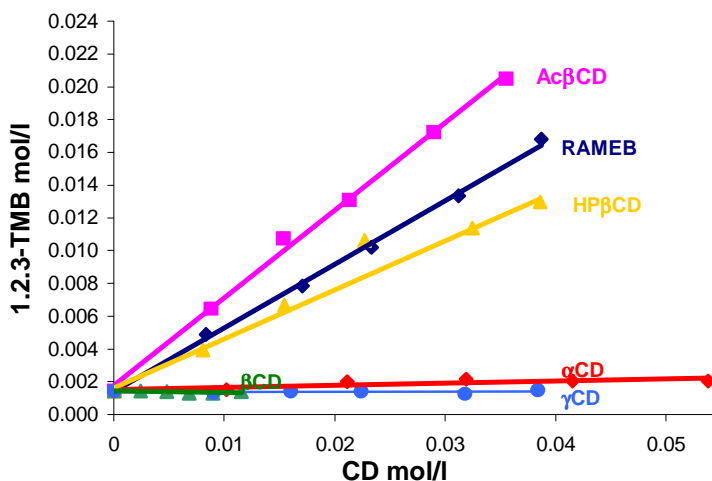
4.2.3.2. A trimetil-benzolok:

A trimetil-benzolok közül kétfajta vendégmolekulát vizsgáltunk, az egyik a már leírt 1,2,4-trimetil-benzol volt, a másik az 1,2,3-trimetil-benzol. Ebben az esetben is táblázatba foglaltuk a tapasztalt oldékonyságfokozó hatásokat (6. táblázat).

6. táblázat: Az oldékonyságfokozó hatás a metil-csoportok helyzetétől függően

| Vendégmolekula | Metil-csoportok elhelyezkedése | Oldékonyságfokozó hatás sorrendje |
|-----------------------|--------------------------------|---|
| 1,2,3-trimetil-benzol | orto+meta | Ac β CD > RAMEB > HP β CD |
| 1,2,4-trimetil-benzol | orto+para | Ac β CD > RAMEB \approx HP β CD |

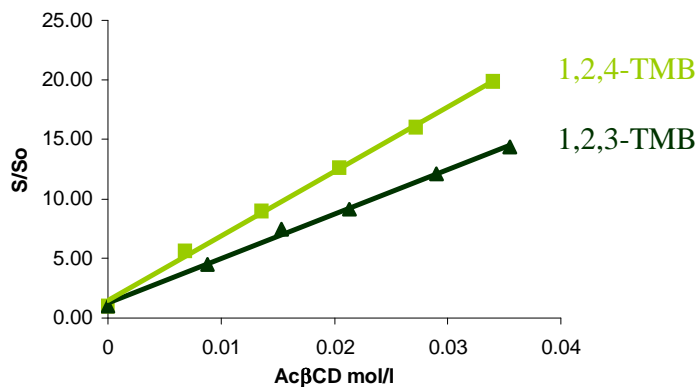
Az α CD kis oldékonyságfokozást mutat (B_S típusú izoterma), a β CD és γ CD pedig enyhe oldékonyságcsökkenő hatású. Ezen vendégmolekulánál is az Ac β CD okozta a legnagyobb oldékonyság növekedést, ezt a hatást mutatja a 19. ábra.



19. ábra: Az 1,2,3-trimetil-benzol oldhatósági izotermái a különböző ciklodextrinek oldataiban szobahőmérsékleten

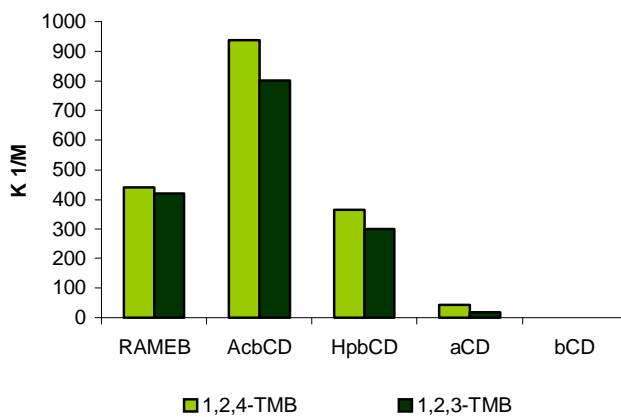
Az Ac β CD kiemelkedő hatását itt is a nagyobb molekula mérettel magyarázhatjuk. Az 1,2,4-elhelyezkedés (orto, para) kedvezőbb, mint az 1,2,3 helyzetek (orto, meta).

Tehát az 1,2,4-trimetil-benzol oldékonyságát jobban fokozzák a ciklodextrinek, erre egy példát mutat be a 20. ábra.



20. ábra: Trimetil-benzolok vizes AcβCD oldatban mért oldékonyság növekedése

A 21. ábrán ábrázolt stabilitási állandó értékekről látható, hogy a trimetilbenzolok közül az 1,2,4-TMB valamivel erősebb komplexet képez a ciklodextrinekkel.



21. ábra: A trimetilbenzolok stabilitási állandói

4.3. A két módszer összehasonlítása:

Az UV-VIS módszerrel az aromás ill. telítetlen kötések tartalmazó szénhidrogének vizsgálhatók, ezért a két módszert ezen vegyületek alapján hasonlítottuk össze, ezt az összehasonlítást mutatja a 7. táblázat:

7. Táblázat: A HSGC és UV-VIS módszerrel kapott stabilitási állandók összehasonlítása

| <i>Molekula</i> | <i>K_{HSGC} [M⁻¹]</i> | | | | | | <i>K_{UV-VIS} [M⁻¹]</i> | | | | | | | | | | | |
|--------------------------|--|---------------------------------------|------------|-------------|--------|---------------|--|-------------|------------|-------------|--------|---------------|---------------|----|---|-----|-----|------------|
| | <i>CDk</i> | α CD | β CD | γ CD | RAMEB | HP β CD | Ac β CD | α CD | β CD | γ CD | RAMEB | HP β CD | Ac β CD | | | | | |
| Benzol | | 20±7 | 111±7 | 9±9 | 110±5 | 99±5 | 334±55 | (+) | 47.7 + | + | 221 | 120.5 | 332 (+) | | | | | |
| Toluol | | 29±8 | 172±4 | 33±6 | 144±5 | 170±13 | 508±27 | + | + | + | 911 | 287 | 597 (+) | | | | | |
| o-xilol | | 10±3 | 184±18 | 57±1 | 57±5 | 187±5 | 669±33 | 32 | 56 + | + | 488 | 305 | 590 (+) | | | | | |
| p-xilol | | 132±18 | 218±66 | 32±23 | 300±50 | 236±16 | 821±107 | 76 (+) | 29 + | + | 581 | 353 | 827 (+) | | | | | |
| m-xilol | | Gázkromatográfiásan még nem vizsgált! | | | | | | 75 (+) | 26.5 + | + | 383 | 210 | 442 (+) | | | | | |
| Etilbenzol | | | | | | | | | | | | | + | + | + | 846 | 435 | 748 (+) |
| 1,2,3- Trimetilbenzol | | | | | | | | | | | | | 18 (+) | + | + | 421 | 299 | 801 (+) |
| 1,2,4- Trimetilbenzol | | | | | | | | 17±20 | 233±27 | 9±4 | 216±59 | 216±14 | 869±65 | 43 | + | + | 442 | 367 |

+: csapadékos minták, (+): csak a töményebb mintákban képződött csapadék

Az UV-VIS módszerrel négy hatás eredőjéből származtatható a kapott eredmény: a minta csapadékosága, azaz a komplex oldékonysága (1), a ciklodextrin saját elnyelése (2), a keletkezett komplex stabilitása (3).

A ciklodextrin saját elnyeléséből származó hiba viszonylag könnyen kiküszöbölhető a megfelelő alapvonal illesztésével a spektrumon, de az oldat csapadékosága illetve a ciklodextrin oldóképessége eldöntheti az UV-VIS mérés eredményességét. Az UV-VIS méréseknél kétfázisú rendszerünk van, a vendégmolekula az S₀-nak megfelelő mennyiségben ugyan be tud oldódni a vizes fázisba, de ennél nagyobb koncentráció esetén feleslegben marad és külön fázist alkot. Ciklodextrin segítségével a külön fázisból oldódnak be vendégmolekulák a vizes fázisba, annak mértékét, hogy mennyi vendégmolekula képes bekerülni a vizes fázisba a ciklodextrin oldóképessége illetve a keletkezett komplex oldékonysága határozza meg. Ez lehet az egyik ok,

amiért esetenként olyan nagy különbségeket látunk a két módszerrel mért stabilitási állandó között, tipikus példa erre a RAMEB esete.

Az UV-VIS mérések eredményességét az oldat csapadékossága is nagy mértékben meghatározza, míg a gázkromatográfiás méréseknél ez a zavaró hatás nem mutatkozik az eredményekben illetve azok kiértékelésénél. Az alap ciklodextrinekből általában –a táblázatban bejelölt vegyületeknél– oldhatatlan komplexek képződnek, amelyek UV mérése már nem ad megbízható eredményt. A komplexbe zárt vendégmolekula illékonyága egyaránt lecsökken, ha oldódik vagy ha csapadék formájában kiválik az oldatból a komplex, így ezen ciklodextrinek esetén ezért mérünk nagyobb stabilitási állandó értékeket a GC módszerrel.

Az Ac β CD esetén jól egyeznek látunk a két módszerrel kapott stabilitási állandók.

5. Eredmények összefoglalása:

Vizsgálataink során 17 egyszerűbb szénhidrogén talajszennyező komponens komplexképzését tanulmányoztuk 6 féle ciklodextrinnel két különböző módszerrel: oldékonyság és illékonyagságméréssel. Az előbbi módszernél UV fotometriás detektálást alkalmaztunk, az illékonyagságot göztéranalízissel mértük. Mivel a vizsgált vegyületek közül csak az aromásoknak van UV elnyelése, az oldékonyságmérés csak ezekre a vegyületekre terjedhet ki.

Az illékonyagságmérés alapján a következő összefüggéseket állapítottuk meg:

- * A lineáris n-alkánok α CD-vel képezik a legstabilabb, γ CD-vel pedig a legkevésbé stabil komplexet. A n-alkánok az α CD üregébe illeszkednek a legjobban (átmérője 0.57 nm), a γ CD már túl nagy üreg ezekhez a molekulákhoz (átmérője 0.95 nm).
- * A n-alkánok szénatomszámának növekedésével nő a komplexek stabilitása.
- * A cikloalkánok méretüknél fogva a β CD származékokkal képezik a legnagyobb stabilitású komplexet, melyek közül az Ac β CD-vel alkotott komplex a legstabilabb. (A β CD üregátmérője 0.78 nm, a származékoké ettől kicsit eltér).
- * A metil-ciklohexán stabilitása a ciklohexánhoz képest kisebb a legtöbb ciklodextrin esetén, az α CD ezalól kivételt képez.
- * Az aromás szénhidrogének hasonló viselkedést mutatnak mint a cikloalkánok, ebben az esetben is a β CD származékokkal képzett komplex a legstabilabb.

- * A komplex stabilitása függ az aromás gyűrű elágazásainak számától és elhelyezkedésétől.
- * Az orto- és para-xilol közül a ciklodextrinek (főleg az α CD és a HP β CD) a para helyzetű izomert részesítik előnyben szterikus okok miatt.

Az aromás vegyületek oldékonyságmérése alapján levonható következtetések:

- * A metil-, dimetil- és trimetil-benzolok összehasonlításaként levonhatjuk a következtetést, miszerint növelve a metil-csoportok számát az aromás gyűrűn az oldékonyságfokozó hatékonyság sorrendje megváltozik. A toluol a RAMEB-bel képezi a legstabilabb komplexet, a p-xilol és az 1,2,4-TMB pedig az Ac β CD-vel.
- * Az alkil benzolok esetén növelve az elágazások hosszát az aromás gyűrűn az oldékonyságfokozó hatékonyság sorrendje megváltozik. A benzol az Ac β CD-vel képezi a legstabilabb komplexet, a toluol és az etilbenzol pedig a RAMEB-bel.
- * A xilol és trimetil-benzol izomerek esetében leginkább a Ac β CD okozza a legnagyobb oldékonyságfokozó hatást. Az alap ciklodextrinek közül az α CD jelentősebb, a β CD minimális oldékonyságnövekedést okoz. Az oldékonyságfokozó hatékonyság sorrendje nem változik a metil-csoportok elhelyezkedésének változásával.

Hogy mennyi vendégmolekula képes bekerülni a vizes fázisba azt a komplex stabilitásán kívül annak oldékonysága is befolyásolja. Ezért sokszor nem egyeznek a stabilitási állandók az illékonyság és oldékonyság változásán alapuló két módszer esetén. Pl. a RAMEB komplexei vízben jól oldódnak, ezért nagyobb komplexstabilitású állandókat kapunk.

Az alap ciklodextrinekből általában oldhatatlan komplexek képződnek, amelyek mérése nem ad megbízható eredményt. A GC módszernél mivel az oldat csapadékossága nem befolyásoló, ezekre a ciklodextrinre nagyobb stabilitási állandó értékeket mérünk.

A gázkromatográfiás méréseknél viszont az 1:1 arányú komplex feltételezésére alapuló kiértékelés okozhat hibát, példa erre a γ CD-nél tapasztalt nagy szórás.

Az Ac β CD esetén szép egyezést látunk a kétféle módszerrel mért stabilitási állandók között.