



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.3+546.05+547.442

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12435>**Физико-химическое исследование процессов дегидратации гидратов β -циклодекстринов**Л. Н. Зеленина^{1,2}✉, Т. В. Родионова¹, Т. П. Чусова¹, А. В. Сартакова^{1,2}, А. Ю. Манаков¹¹ФГБУН Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН,
пр. Ак. Лаврентьева, 3, Новосибирск 630090, Российская Федерация²ФГАОУ ВО «Новосибирский государственный университет»,
ул. Пирогова, 2, Новосибирск 630090, Российская Федерация**Аннотация**Синтезированы гидраты β -циклодекстрина состава β -CD· n H₂O ($n = 11.9-0.9$).Полученные соединения исследованы методом рентгенофазового анализа (РФА), который выявил переход от моноклинной элементарной ячейки к орторомбической с уменьшением содержания воды в образцах. Давление насыщенного пара воды гидратов β -CD· n H₂O ($n = 10.9-7.0$) измерено методом статической тензиметрии с мембранными нуль-манометрами в широком температурном интервале (293–384 К) в условиях квази-постоянного состава гидрата. Измеренное давление пара увеличивается пропорционально росту содержания воды в образцах гидрата.Экспериментальные данные, приведенные к единому составу β -CD·1H₂O, были аппроксимированы уравнением $\ln p(1/T)$, из которого рассчитаны термодинамические параметры ($\Delta_{\text{пр}}H_T^\circ$ и $\Delta_{\text{пр}}S_T^\circ$) процесса дегидратации гидрата β -циклодекстрина. Полученная информация была использована для оценки энергий связи молекул воды с каркасом β -CD.**Ключевые слова:** гидраты β -циклодекстрина, РФА, статическая тензиметрия, давление насыщенного пара, энтальпия и энтропия дегидратации**Источник финансирования:** Исследование выполнено за счет средств Российского Научного Фонда (проект № 24-23-00237).**Для цитирования:** Зеленина Л. Н., Родионова Т. В., Чусова Т. П., Сартакова А. В., Манаков А. Ю. Физико-химическое исследование процессов дегидратации гидратов β -циклодекстринов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(4): 716–724. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12435>**For citation:** Zelenina L. N., Rodionova T. V., Chusova T. P., Sartakova A. V., Manakov A. Yu. Physicochemical study of the processes of β -cyclodextrin hydrates dehydration. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(4): 716–724. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12435>✉ Зеленина Людмила Николаевна, e-mail: zelenina@niic.nsc.ru

© Зеленина Л. Н., Родионова Т. В., Чусова Т. П., Сартакова А. В., Манаков А. Ю., 2024



1. Введение

Макромолекулы циклодекстринов (CDs) состоят из глюкопиранозных звеньев, соединенных между собой α -1,4-гликозидными связями. Наиболее известными и широкоприменяемыми являются α -, β - и γ -циклодекстрины, состоящие из 6, 7 и 8 глюкопиранозных единиц. Форма образующейся макромолекулы описывается как усеченный конус с гидрофобной внутренней полостью и гидрофильной внешней поверхностью. Благодаря своему строению циклодекстрины образуют соединения включения (комплексы) с многочисленными молекулами-гостями, которые способны полностью или частично включаться в полость циклодекстрина. Свойство циклодекстринов изменять такие физико-химические свойства включенных молекул-гостей, как термостабильность, летучесть, растворимость, устойчивость к окислению, видимому и УФ-излучению, и, что очень важно, нетоксичность этих соединений, обуславливает их широчайшее использование в фармацевтике [1–3], пищевой [4, 5] и косметической [6, 7] промышленности, аналитической химии [8], катализе [9–12], процессах разделения смесей [13–15], агрохимии [16] и др. История, структуры, свойства и различные области применения циклодекстринов и их комплексов включения описаны в нескольких недавних обзорах [17–19].

Поскольку циклодекстрины в твердом состоянии всегда содержат в своем составе молекулы воды (внутри полости и в межмолекулярном пространстве), процесс образования комплексов циклодекстринов, фактически, заключается в частичном или полном замещении молекул воды другими молекулами-гостями. Отсюда вытекает необходимость знания термодинамических характеристик процессов дегидратации циклодекстринов. β -циклодекстрин является одним из самых востребованных и используемых циклодекстринов, по объему производства превышающий все остальные циклодекстрины, и, судя по количеству опубликованных статей, наиболее изученным. Несмотря на огромное количество исследований, термодинамические характеристики, позволяющие количественно оценить энергию связей воды в гидратах β -циклодекстринов, практически отсутствуют в литературе. Известно, что в структурах гидратов циклодекстринов одна часть молекул воды заполняет полость макромолекулы, а другая с помощью водородных связей соединяет макромолекулы между собой. В первоначальных рентгеноструктурных исследованиях были определе-

ны структуры двух гидратов β -циклодекстрина, кристаллизующихся из водных растворов: додекагидрата β -CD (β -CD \cdot 12H₂O) [20] и ундекагидрата β -CD (β -CD \cdot 11H₂O) [21]. Обе структуры относятся к клеточному типу, различия состоят, в основном, в распределении молекул воды между полостью и межмолекулярным пространством: в двенадцативодном гидрате 6.5 H₂O располагаются в полости и 5.5 H₂O в межмолекулярном пространстве, в β -CD \cdot 11H₂O это распределение 6.13 H₂O и 4.88 H₂O. Позднее была обнаружена еще одна изоморфная двум предыдущим структура гидрата β -CD \cdot 7.5H₂O [22], в которой одна молекула H₂O включена в полость, а остальные 6.5 распределены в межмолекулярном пространстве. Гидрат β -CD, находящийся в контакте с маточным раствором, имеет состав \sim β -CD \cdot 12H₂O, однако при комнатной температуре и \sim 50 % влажности состав становится β -CD \cdot 10.5H₂O и процесс этот обратимый [23]. Изучение структур гидратов β -CD [24] при разных уровнях влажности показало, что при понижении влажности от 100 до 15 % процесс дегидратации гидрата от состава β -CD \cdot 12.3H₂O до β -CD \cdot 9.4H₂O происходит быстро (минуты), непрерывно, обратимо, и, преимущественно, за счет потери воды из полости макромолекулы β -CD. До влажности 15 % структура сохраняется, но происходит некоторое уменьшение объема элементарной ячейки. О нестехиометричности гидратов β -CD в интервале β -CD \cdot 10.5H₂O – β -CD \cdot 12H₂O свидетельствуют и данные ЯМР спектроскопии [25]. Исследование дегидратации методом порошковой рентгеновской дифракции (PXRD), термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) показало [26], что гидратированная фаза β -CD остается термодинамически стабильной вплоть до, примерно, β -CD \cdot 2H₂O при комнатной и более высокой температуре. Дегидратация гидратов β -CD \cdot 11H₂O описывается как одноступенчатый процесс в интервале температур 50–110 °C [27] и 64–100 °C [28]. Гидраты β -CD составов β -CD \cdot 11.3H₂O, β -CD \cdot 10.5H₂O, β -CD \cdot 10H₂O (коммерческий образец), теряют воду в одну стадию в интервале 40–80 °C [29]. Термическое поведение коммерческого образца β -CD \cdot 11H₂O, изученное методами ТГА и ДСК (от -150 до 300 °C), указывает на двухстадийный процесс дегидратации: на первой стадии теряется 7, а на второй 4 моля H₂O [30]. В этой же работе энтальпия гидратации β -CD \cdot 11H₂O, определенная методом калориметрии растворения

при 25 °С, составляет -102.8 ± 1.1 кДж/моль для процесса $\beta\text{-CD(тв)} + 11\text{H}_2\text{O(ж)} = \beta\text{-CD}\cdot 11\text{H}_2\text{O(тв)}$. Удельная энтальпия дегидратации гидрата $\beta\text{-CD}\cdot 11\text{H}_2\text{O}$, рассчитанная по экспериментальным кривым, полученным методом одновременного термогравиметрического и дифференциального анализа в работе [31] для процесса $\beta\text{-CD}\cdot 11\text{H}_2\text{O(тв)} = \beta\text{-CD(тв)} + 11\text{H}_2\text{O(г)}$, составила 40 ± 2 кДж/моль при $T = 100$ °С. Как видно из приведенного краткого обзора, литературные данные имеют зачастую противоречивый характер и имеющихся термодинамических характеристик явно недостаточно для количественной оценки процессов дегидратации гидратов β -циклодекстрина.

В настоящей работе процессы дегидратации гидратов β -CD изучены методом порошкового рентгенофазового анализа (РФА) и методом статической тензиметрии с мембранными нуль-манометрами в широком температурном интервале (293–384 К). Как показано в нашей предыдущей работе по исследованию гидратов α -циклодекстрина [32], результаты измерения давления паров в процессе дегидратации методом статической тензиметрии позволяют охарактеризовать этот процесс и получить его количественные термодинамические характеристики.

2. Экспериментальная часть

2.1. Материалы

В экспериментах использовался β -циклодекстрин производства Wacker Fine Chemicals, $\beta\text{-CD Cavamax WG7 Pharma}$ (массовая доля сухого основного вещества ≥ 0.98). Гидрат с максимальным содержанием воды ($\beta\text{-CD}\cdot 11.9\text{H}_2\text{O}$) получали перекристаллизацией из дистиллированной воды (≥ 0.9999). Образцы с меньшим содержанием воды получали высушиванием полученного гидрата в эксикаторе над P_2O_5 , состав образца контролировался по массе. После достижения необходимого состава образцы выдерживали несколько дней в герметично закрытой таре для установления равновесия.

2.2. Дифракционные эксперименты

Дифракционные эксперименты выполнялись на дифрактометре Bruker D8 Advance (излучение $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.5418$ Å). Образцы загружали в держатель образцов, предварительно смешав с ~ 10 об. % мелкоизмельченного порошка кремния, использованного как внутренний стандарт. Порошковые дифрактограммы записывались при температуре 20 °С. Параметры эле-

ментарной ячейки гидрата уточнялись по всем четко видимым рефлексам в диапазоне углов 3–28°. Для уточнения параметров ячейки гидрата использовалась программа SHEKCELL [33]. Индексирование порошкограмм проводилось с использованием средств пакета WinPLOTR [34].

2.3. Статическая тензиметрия

Температурная зависимость давления паров воды гидратов $\beta\text{-CD}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 10.9; 9.6; 7.0$) измерялась методом статической тензиметрии с использованием стеклянных (пирекс) нуль-манометров системы Новикова–Суворова [35]. Экспериментальная установка подробно описана в наших предыдущих работах [36–38]. Давление измерялось с погрешностью 0.4 Торр с учетом ошибки компенсации, ошибки измерения катетометром и неточностей, связанных с необратимым температурным дрейфом нулевого положения. Точность измерения температуры, оцененная по результатам калибровки термодатчика (Pt-Pt10Rh) по ртути и нафталину, составляла 0.3 °С. Погрешность поддержания постоянной температуры в 3-х зонной печи установки составила 0.1 °С, радиальный и линейный градиенты температуры в рабочей ячейке манометра не превышали 0.5 °С. Объем рабочей ячейки манометра определяли с точностью 10^{-1} см³ путем взвешивания пустого манометра и манометра, заполненного водой. Предварительно взвешенный образец гидрата ($\pm 10^{-4}$ г) загружали в камеру нуль-манометра и откачивали 1–2 мин при комнатной температуре под динамическим вакуумом (10^{-2} Торр); затем манометр отсоединяли от вакуумной системы с помощью газовой горелки и помещали в печь установки. Значения давления регистрировались после совпадения двух или трех измерений с интервалом от 15 до 20 мин при фиксированной температуре. Экспериментальные давления, измеренные при одной и той же температуре как при нагреве, так и при охлаждении манометра, согласуются в пределах приведенных погрешностей измерения, что является критерием получения равновесных данных.

Условия проведения экспериментов даны в табл. 1. Отношение массы образца к объему рабочей ячейки ($m_{\text{воды}}/V$) было выбрано таким образом, чтобы состав конденсированной фазы можно было рассматривать как квази-постоянный: потеря воды в образцах $\beta\text{-CD}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ при максимальной температуре эксперимента варьировалась от 0.97 до 3.64 % от общего количества воды (табл. 1).

Таблица 1. Условия проведения тензиметрических экспериментов с β -CD· n H₂O: n – число молей воды на моль β -CD, m – масса навески образца, $m_{\text{воды}}$ – масса воды в образце, V – объем манометра

$N_{\text{эксп}}$	n	m , г	$m_{\text{воды}}$, г	$m_{\text{воды}}/V$, г/л	Потеря воды при $T_{\text{макс}}$, %
1	10.9	1.0156	0.1498	16.53	2.28
2	9.6	1.3995	0.1846	13.54	3.64
3	7.0	2.7021	0.2700	44.26	0.97

Таблица 2. Параметры элементарных ячеек и объемы элементарных ячеек для основных образцов гидрата β -CD с различным составом

Образец	ПГС	a , Å	b , Å	c , Å	β , град.	V , Å ³
β -CD·11.9H ₂ O (1)	$P2_1$	20.874(16)	10.176(4)	15.147(17)	111.04(7)	3003(4)
β -CD·11.9H ₂ O (2)	$P2_1$	21.286(60)	10.256(16)	15.048(46)	112.33(28)	3039(15)
β -CD·10.0H ₂ O (1)	$P2_1$	20.845(25)	10.201(5)	15.141(17)	110.75(12)	3011(7)
β -CD·10.0H ₂ O (2)	$P2_1$	21.185(63)	10.200(12)	15.158(45)	112.19(29)	3033(15)
β -CD·0.9H ₂ O	орт.*	26.422(5)	16.082(5)	12.521(3)	–	5318

* ячейка орторомбическая

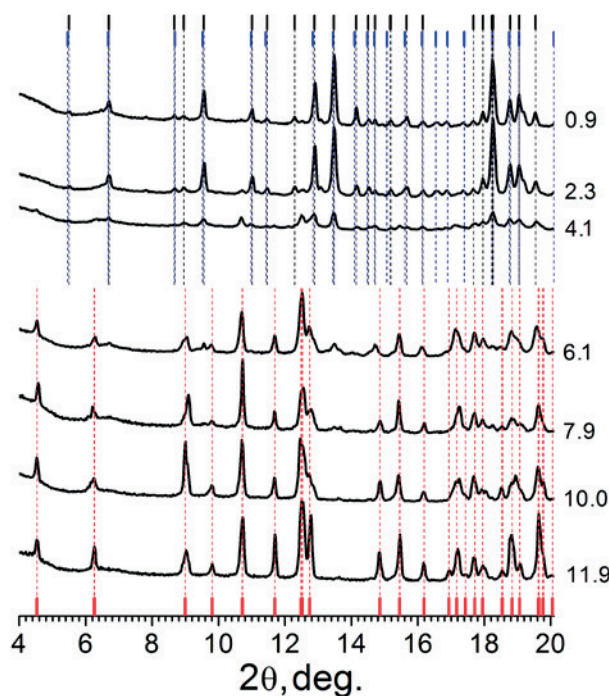
2. Результаты и обсуждение

3.1. РФА эксперименты

Были записаны порошковые дифрактограммы семи образцов гидрата β -CD· n H₂O с различным содержанием воды ($n = 11.9$ – 0.9). Полученные порошкограммы приведены на рис. 1.

Порошкограммы образцов β -CD·11.9H₂O и β -CD·10.0H₂O удалось проиндексировать в моноклинной элементарной ячейке (варианты (1) в табл. 2).

Полученные параметры ячеек оказались близки к определенным в работе [24] для составов, синтезированных при влажности ≥ 50 %. Тем не менее, полученные при индексировании параметр элементарной ячейки a и угол моноклинности оказались соответственно на 2 % и 1° меньше сообщавшихся в цитированной работе. Использование в качестве стартовых параметров величин, приведенных в работе [24], привело к несколько большим ошибкам уточненных параметров ячейки (варианты (2) в табл. 2). В целом, совпадение между полученными порошкограммами и литературными данными [24] можно считать удовлетворительными. Для образцов β -CD·7.9H₂O и β -CD·6.1H₂O общий вид порошкограмм мало отличался от рассмотренных выше. Основным отличием было появление нескольких слабых дополнительных рефлексов, по всей вероятности, относящихся к дегидратированной фазе. В целом можно констатировать, что для β -CD· n H₂O в интервале составов $n = 11.9$ – 6.1


Рис. 1. Порошковые дифрактограммы образцов гидратов β -CD· n H₂O. Величины n для соответствующих образцов приведены справа от кривых. Красные штрихи и линии соответствуют ожидаемым положениям рефлексов, рассчитанных для образца β -CD·11.9H₂O (вариант (1) в табл. 2). Синие штрихи и линии соответствуют положениям рефлексов дегидратированного β -CD, согласно данным [39]. Черные штрихи и линии соответствуют положениям рефлексов, рассчитанных для образца β -CD·0.9H₂O

структура гидрата меняется слабо. Это несколько шире диапазона гомогенности $n = 10.5–12.0$, ранее сообщавшегося в работе [25].

Известно [20, 24], что в двенадцативодном гидрате внутри полости находится около 6.5 молекул воды. Можно предположить, что изменение составов в диапазоне $n = 11.9–6.1$ происходит за счет удаления внутрислоистой воды, что не приводит к изменению упаковки молекул циклодекстрина. При дальнейшем удалении воды интенсивность пиков на порошкограмме резко падает, пики расширяются. Качество порошкограммы резко ухудшается (порошкограмма образца β-CD·4.1H₂O на рис. 1). Происходящие изменения можно отнести к аморфизации гидрата. Два образца с минимальным содержанием воды β-CD·2.3H₂O и β-CD·0.9H₂O имеют практически одинаковые порошкограммы (рис. 1), которые были проиндексированы в орторомбической сингонии (табл. 2). В литературе нам не удалось обнаружить подробных кристаллографических данных для безводного β-CD. Однако в работе [39] приведена необработанная порошкограмма для безводного образца. Мы обнаружили, что положение основных пиков на этой порошкограмме хорошо соответствует нашим данным (рис. 1). Таким образом, исследование порошковых дифрактограмм образцов гидратов β-CD·nH₂O показало, что потеря воды из внутренней полости молекулы циклодекстрина до состава с $n = 6.1$ не приводит к изменению вида порошковой дифрактограммы, т. е. значительных изменений в структуре гидрата при этом не происходит. Дальнейшая потеря воды приводит вначале к частичной аморфизации гидрата, а затем к образованию новой кристаллической фазы, со структурой, по всей вероятности, соответствующей безводному β-CD. Индекси-

рование порошкограммы этой фазы показало, что она скорее всего относится к орторомбической сингонии.

3.2. Измерение давления пара воды

Проведено три эксперимента по измерению температурной зависимости давления насыщенного пара воды исследуемых гидратов методом статической тензиметрии с мембранными нуль-манометрами. Полученные данные изображены на рис. 2а в координатах $\lg p - 1000/T$.

Из рисунка видно, что экспериментальные данные для разных составов β-CD·nH₂O лежат параллельно друг другу. При приведении к единому составу β-CD 1H₂O ($p_n = p/n$) экспериментальные данные совпадают (рис. 2б), как это наблюдалось в нашем исследовании гидратов α-CD [32]. Такое совпадение возможно только в том случае, если связь вода–β-CD энергетически одинакова для разных составов.

Обработка данных, приведенных к составу β-CD 1H₂O (38 экспериментальных точек), проводилась методом наименьших квадратов с использованием целевой функции, подробно описанной в наших работах [40–41]:

$$\Psi = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n_i} [p_s^{(ij)} - p_p^{(ij)}]^2 / W_{ij},$$

$$W_{ij} = \Delta p_{ij}^2 + \left(\frac{dp}{dT} \right)_{ij}^2 \Delta T_{ij}^2,$$
(1)

где N – количество экспериментов; n_i – число экспериментальных точек в j -том эксперименте; $p_s^{(ij)}$ – экспериментально измеренное давление; $p_p^{(ij)}$ – давление, рассчитанное с помощью уравнения изотермы; W_{ij} – весовая функция, учитывающая погрешности давления и температуры. Целевая функция Ψ использует принцип макси-

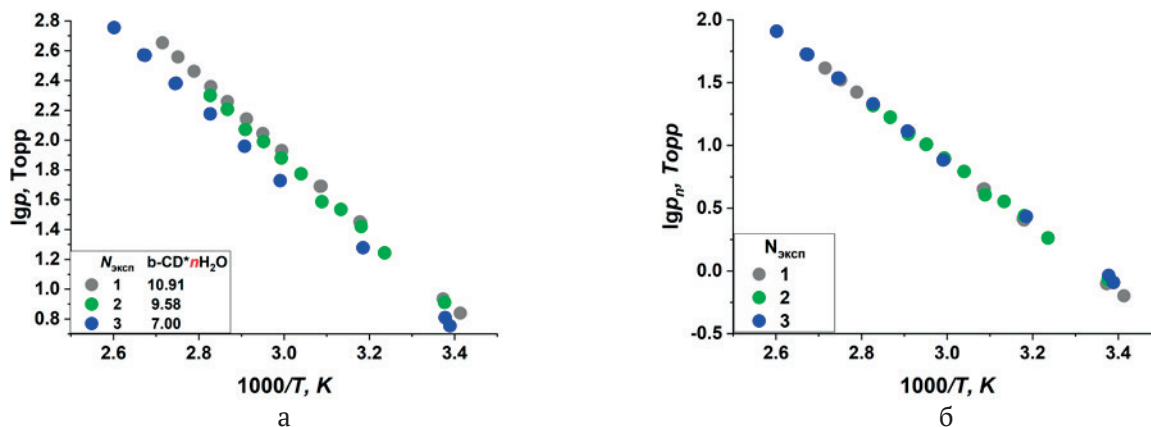


Рис. 2. (а) Экспериментальные данные в координатах $\lg p - 1000/T$ для β-CD·nH₂O, где $n = 7.0; 9.6; 10.9$. (б) Температурная зависимость давления насыщенного пара β-CD·1H₂O, где $p_n = p/n$

мального правдоподобия в методе наименьших квадратов для оценки термодинамических параметров процесса.

Искомыми параметрами были энтальпия и энтропия процесса дегидратации при средней температуре, поскольку данные по теплоемкости β-CD·H₂O отсутствуют. Минимизацию целевой функции (1) в пространстве искомых параметров проводили с помощью программы, реализующей алгоритм модифицированного метода Ньютона-Гаусса с выбором шага по направлению.

Результаты обработки приведены в табл. 3. Погрешности в полученных значениях Δ_{пр}H^o_{T_{ср}} и Δ_{пр}S^o_{T_{ср}} соответствуют 95 %-ному доверительному интервалу, температурная зависимость рассчитанной дисперсии давления описывается уравнением σ² = a/T² - b/T + c.

Отклонения экспериментальных значений давления (p_n(эксп.)) от рассчитанных по уравнению из таблицы 3 (p_n(рассч.)) не превышают погрешности измерений давления и температуры, разброс точек носит случайный характер (рис. 3), что свидетельствует об отсутствии систематических ошибок в нашем исследовании.

Полученное уравнение температурной зависимости давления (ln(p/p^o), табл. 3) позволяет

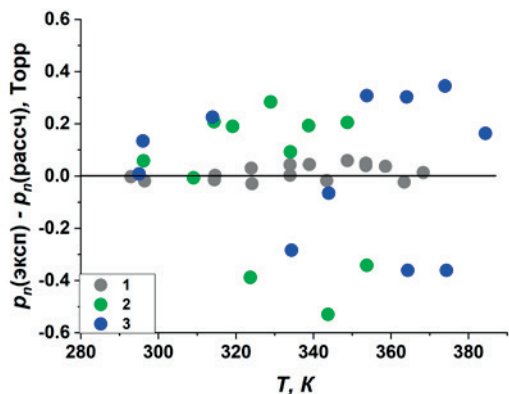


Рис. 3. Разница между значениями экспериментального (p_n(эксп)) и рассчитанного по уравнению из табл. 3 (p_n(рассч)) давления для процесса дегидратации β-CD·H₂O

Таблица 3. Термодинамические характеристики процесса дегидратации β-CD·1H₂O: температурная зависимость давления насыщенного пара ln(p/p^o) ± 2σ = A - B/T, где p^o – стандартное давление 1 атм.; σ² = f(T) – дисперсия рассчитанного давления; энтальпия (Δ_{пр}H^o_{T_{ср}}) и энтропия (Δ_{пр}S^o_{T_{ср}}) процесса при средней температуре исследованного интервала (T_{ср} = 338.65 K)

ΔT, K	ln(p/p ^o) = A - B/T; σ ² = a/T ² - b/T + c	Δ _{пр} H ^o _{T_{ср}} кДж моль ⁻¹	Δ _{пр} S ^o _{T_{ср}} Дж К ⁻¹ моль ⁻¹
292.95–384.35	ln(p/p ^o) ± 2σ = 13.31 - 5976/T; σ ² = 396.3/T ² - 2.200/T + 0.0031	49.7 ± 0.3	110.7 ± 0.9

рассчитать давление паров воды над β-CD·nH₂O при заданной температуре T для любого n от 7.0 до 10.9 путем умножения значения давления паров (p/p^o) для n = 1 на число n молей воды в гидрате β-CD·nH₂O:

$$p/p^o = n \exp(A - B/T) \tag{2}$$

На рис. 4 приведены данные, полученные в этой работе, и данные, полученные ранее для α-CD·H₂O [32], в сравнении с процессом испарения воды [42]. Давление насыщенного пара чистой воды в процессе испарения гораздо выше, чем давление воды над гидратами β-CD и α-CD. На линии дегидратации α-CD·H₂O имеется излом, который соответствует твердофазному переходу в гидратах α-CD·nH₂O [43]. В гидратах β-CD·nH₂O такой переход в исследованных интервалах ΔT и Δn не обнаружен.

Энергия связи вода-β-циклодекстрин может быть охарактеризована изменением энер-

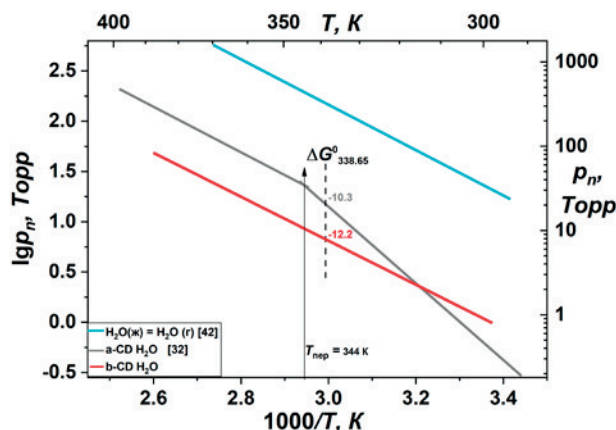
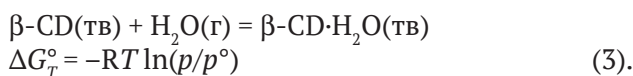


Рис. 4. Температурные зависимости давления насыщенного пара воды в процессах дегидратации β-CD·H₂O, α-CD·H₂O [32] и испарения чистой воды [42]. Значения изменения энергии Гиббса (ΔG^o_{548.85}/кДж·моль⁻¹) в процессе связывания 1 моля газообразной воды с 1 молем твердого α- или β-циклодекстрина представлены при средней температуре интервала (T_{ср} = 338.65 K), исследованного в данной работе. Черной стрелкой отмечена температура твердофазного перехода в гидратах α-CD

гии Гиббса в процессе связывания 1 моля газообразной воды с 1 молем твердого β -CD:



Полученная термодинамическая информация (Табл. 3) была использована для количественной оценки энергии связи молекул воды с β -CD: $\Delta G_{338.65}^\circ = -12.2 \pm 0.3$ кДж/моль. В случае с α -CD \cdot H₂O [32] $\Delta G_{338.65}^\circ = -10.3 \pm 0.5$ кДж/моль (рис. 4).

3. Заключение

Методом рентгенофазового анализа показано, что характерная для гидрата β -CD \cdot 11.9H₂O моноклинная структура сохраняется в диапазоне $n = 6$ –11.9. При $n < \sim 2$ порошкограммы образцов были проиндексированы в орторомбической сингонии. При промежуточных n образцы представляли собой смеси рассмотренных выше гидратов. Статическим методом с использованием мембранных нуль-манометров были измерены температурные зависимости давления пара воды над β -CD \cdot nH₂O ($n = 10.9$; 9.6; 7.0) при квазипостоянном составе гидратов. Анализ полученных зависимостей показал, что давление пара пропорционально возрастает с увеличением содержания воды в исходных образцах гидратов. Из экспериментальных данных рассчитаны термодинамические параметры процесса дегидратации. Найденное в настоящей работе уравнение для зависимости $\ln p - 1/T$ позволяет рассчитать давление пара над гидратами β -CD \cdot nH₂O в исследуемом диапазоне температур для любого значения n от 7.0 до 10.9. Кроме того, используя результаты исследования, можно сделать количественную оценку энергии связи воды с молекулами β -CD. Термодинамические характеристики процессов дегидратации получены впервые и являются ценными данными не только для фундаментальной науки, но и для практического применения гидратов β -циклодекстрина.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

- Jambhekar S. S., Breen P. Cyclodextrins in pharmaceutical formulations I: structure and physicochemical properties, formation of complexes, and types of complex. *Drug Discovery Today*. 2016;21(2): 356–362. <https://doi.org/10.1016/j.drudis.2015.11.017>
- Jansook P., Ogawa N, Loftsson T. Cyclodextrins: structure, physicochemical properties and pharmaceutical applications. *International Journal of Pharmaceutics*. 2018;535: 272–284. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2017.11.018>
- Lachowicz M., Stańczak A., Kołodziejczyk M. Characteristic of cyclodextrins: their role and use in the pharmaceutical technology. *Current Drug Targets*. 2020;21: 1495–1510. <https://doi.org/10.2174/1389450121666200615150039>
- Matencio A., Navarro-Orcajada S., García-Carmona F., Lopez-Nicolas J. M. Applications of cyclodextrins in food science. A review. *Trends in Food Science & Technology*. 2020;104: 132–143. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.08.009>
- Gonzalez Pereira A., Carpena M., García Oliveira P., Mejuto J. C., Prieto M. A., Simal J. Gandara main applications of cyclodextrins in the food industry as the compounds of choice to form host-guest complexes. *International Journal of Molecular Sciences*. 2021;22(3): 1339. <https://doi.org/10.3390/ijms22031339>
- Adeoye O., Figueiredo A., Cabral Marques H. Cyclodextrins and skin disorders: therapeutic and cosmetic applications. Chapter 13 In: *Carrier-mediated dermal delivery*. Ascenso A, Ribeiro H, Simões S (eds.). New York: Jenny Stanford Publishing; 2017. 586 p. <https://doi.org/10.4324/9781315364476>
- Jicsinszky L., Cravotto G. Cyclodextrins in skin formulations and transdermal delivery. *Journal of Skin and Stem Cell*. 2019;6(4): e102561. <https://doi.org/10.5812/jssc.102561>
- Szente L., Szeman J. Cyclodextrins in analytical chemistry: host-guest type molecular recognition. *Analytical Chemistry*. 2013;85(17): 8024–8030. <https://doi.org/10.1021/ac400639y>
- Rousseau J., Menuel S., Rousseau C., Hapiot F., Monflier E. Chapter 2 - Cyclodextrins as porous material for catalysis. In: *Organic nanoreactors*. Elsevier Inc.; 2016. 582 p. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801713-5.00002-1>
- Bai C. C., Tian B. R., Zhao T., Huang Q., Wang Z. Z. Cyclodextrin-catalyzed organic synthesis: reactions, mechanisms, and applications. *Molecules*. 2017;22(9): 1475. <https://doi.org/10.3390/molecules22091475>
- Dalal D. S., Patil D. R., Tayade Y. A. β -cyclodextrin: a green and efficient supramolecular catalyst for organic transformations. *The Chemical Record*. 2018;18(11): 1560–1582. <https://doi.org/10.1002/tcr.201800016>
- Mitra B., Pariyar G. Ch., Ghosh P. β -cyclodextrin: a supramolecular catalyst for metal-free approach towards the synthesis of 2-amino-4,6-diphenylnicotinonitriles and 2,3-dihydroquinazolin-4(1H)-one. *RSC Advances*. 2021;11: 1271–1281. <https://doi.org/10.1039/d0ra09562a>
- Wren S., Berger T. A., Boos K.-S., ... Stock R. The use of cyclodextrins as chiral selectors. In: Berger T. A., et al. *The separation of enantiomers by capillary electrophoresis*.

Chromatographia CE Series. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag; 2001;6: 59–77. https://doi.org/10.1007/978-3-322-83141-5_5

14. Wang Y., Sun Y., Bian H., Zhu L., Xia D., Wang H. Cyclodextrin porous liquid materials for efficient chiral recognition and separation of nucleosides. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2020;12(41): 45916–45928. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c15836>

15. Yu R. B., Quirino J. P. Chiral separation using cyclodextrins as mobile phase additives in open-tubular liquid chromatography with a pseudophase coating. *Journal of Separation Science*. 2022;45(6): 1142–1291. <https://doi.org/10.1002/jssc.202100835>

16. Decool G., Kfoury M., Paitel L., Sardo A., Fourmentin S. Cyclodextrins as molecular carriers for biopesticides: a review. *Environmental Chemistry Letters*. 2024;22: 321–353. <https://doi.org/10.1007/s10311-023-01658-3>

17. Morin-Crini N., Fourmentin S., Fenyvesi É., ... Crini G. 130 years of cyclodextrin discovery for health, food, agriculture, and the industry: a review. *Environmental Chemistry Letters*. 2021;19: 2581–2617. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01156-w>

18. Poulson B. G., Alsulami Q. A., Sharfalddin A., ... Jaremko M. Cyclodextrins: structural, chemical, and physical properties, and applications. *Polysaccharides*. 2022;3(1): 1–31. <https://doi.org/10.3390/polysaccharides3010001>

19. Amiri S., Amiri S. *Cyclodextrins: properties and industrial applications*. First Editio: JohnWiley & Sons Ltd. Published by JohnWiley & Sons Ltd.; 2017. 320 p. <https://doi.org/10.1002/9781119247609>

20. Lindner K., Saenger W. Crystal and molecular structure of cyclohepta-amylose dodecahydrate. *Carbohydrate Research*. 1982;99: 103–115. [https://doi.org/10.1016/s0008-6215\(00\)81901-1](https://doi.org/10.1016/s0008-6215(00)81901-1)

21. Betzel C., Saenger W., Hingerty B. E., Brown G. M. Circular and flip-flop hydrogen bonding in β -cyclodextrin undecahydrate: a neutron diffraction study. *Journal of the American Chemical Society*. 1984;106: 7545–7557. <https://doi.org/10.1021/ja00336a039>

22. Li J-Y., Sun D-F., Hao A-Y., Sun H-Y., Shen J. Crystal structure of a new cyclomaltoheptaose hydrate: β -cyclodextrin-7.5H₂O. *Carbohydrate Research*. 2010;345: 685–688. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2009.12.016>

23. Steiner T., Koellner G., Ali S., Zakim D., Saenger W. Crystalline β -cyclodextrin-12 H₂O reversibly dehydrates to β -cyclodextrin-10.5 H₂O under ambient conditions. *Biochemical and Biophysical Researc*. 1992;188(3): 1060–1066. [https://doi.org/10.1016/0006-291x\(92\)91339-r](https://doi.org/10.1016/0006-291x(92)91339-r)

24. Steiner T., Koellner G. Crystalline β -cyclodextrin hydrate at various humidities: fast, continuous, and reversible dehydration studied by X-ray diffraction. *Journal of the American Chemical Society*. 1994;116: 5112–5128. <https://doi.org/10.1021/ja00091a014>

25. Ripmeester J. A. Crystalline β -cyclodextrin hydrate is non-stoichiometric with 10.5–12 waters per cyclodextrin molecule. *Supramolecular Chemistry*. 1993;2: 89–91. <https://doi.org/10.1080/10610279308038301>

26. Marini A., Berbenni V., Bruni G., Massarotti V., Mustarelli P., Villa M. Dehydration of the cyclodextrins: a model system for the interactions of biomolecules with water. *The Journal of Chemical Physics*. 1995;103(17): 7532–7540. <https://doi.org/10.1063/1.470321>

27. Szafranek A. Kinetic parameters of thermal decomposition of complex of β -cyclodextrin with water. *Journal of Thermal Analysis*. 1988;34: 917–926. <https://doi.org/10.1007/BF01913497>

28. Kohata S., Jyodoi K., Ohyoshi A. Thermal decomposition of cyclodextrins (α -, β -, γ -, and modified β -CyD) and of metal-(β -CyD) complexes in the solid phase. *Thermochimica Acta*. 1993;217: 187–198. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(93\)85107-K](https://doi.org/10.1016/0040-6031(93)85107-K)

29. Specogna E., Li K., Djabourov M., Carn F., Bouchemal K. Dehydration, Dissolution, and melting of cyclodextrin crystals. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2015;119: 1433–1442. <https://doi.org/10.1021/jp511631e>

30. Claudy P., Germain P., Letoffe J. M., Bayol A., Gonzalez B. Étude thermodynamique de la éation d'hydratation de la β -cyclodextrine. *Thermochimica Acta*. 1990;161: 75–84. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(90\)80288-A](https://doi.org/10.1016/0040-6031(90)80288-A)

31. Bettinetti G., Novák C. S., Sorrenti M. Thermal and structural characterization of commercial α -, β -, and γ -cyclodextrins. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2002;68: 517–529. <https://doi.org/10.1023/a:1016043920156>

32. Zelenina L. N., Chusova T. P., Isakov A. V., Rodionova T. V., Villevald G. V., Manakov A. Yu. Thermodynamic investigation of water evaporation process from α -cyclodextrin hydrate. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2021;158: 106424. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2021.106424>

33. Программа CHEKCELL. Режим доступа: <http://www.cristal.org/SDPD-list/2000/msg00084.html>

34. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. WinPLOTR: a windows tool for powder diffraction patterns analysis. *Materials Science Forum*. 2001;378-381: 118–123. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.378-381.118>

35. Суворов А. В. *Термодинамическая химия паровозного состояния*. Л.: Химия; 1970. 208 с.

36. Zelenina L. N., Chusova T. P., Vasilyeva I. G. Thermodynamic investigation of phase formation processes in the systems LnSe₂-LnSe_{1.5} (Ln = La, Ce, Pr, Nd). *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2013;57: 101–107. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.08.005>

37. Zelenina L. N., Chusova T. P., Sapchenko S. A., Ukrainseva E. A., Samsonenko D. G., Fedin V. P. Thermodynamic study of sorption processes of gaseous benzene and water on metal-organic framework [Zn₄(dmf)(ur)₂(ndc)₄]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2013;67: 128–133. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.07.021>

38. Zelenina L. N., Chusova T. P., Isakov A. V., Adonin S. A., Sokolov M. N., Thermodynamic study of bromine evaporation from solid Bi(III) polybromides. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2020;141: 105958. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.105958>

39. Wongmekiat A., Tozuka Y., Oguchi T., Yamamoto K. Formation of fine drug particles by cogrinding with cyclodextrins. I. The use of β -cyclodextrin anhydrate and hydrate. *Pharmaceutical Research*. 2002;19(12): 1867–1872. <https://doi.org/10.1023/a:1021401826554>

40. Титов В. А., Коковин Г. А. в сб. *Математические методы в химической термодинамике*. Новосибирск: Наука; 1980. 205 с.

41. Зеленина Л. Н., Чусова Т. П. Тензиметрическое исследование процессов диссоциации трис(2,2,6,6-

тетраметилгептан-3,5-дионат)иттрия(III) в газовой фазе. *Журнал общей химии*. 2021;91(10): 1541–1547. <https://doi.org/10.31857/S0044460X21100097>

42. Гурвич Л. В. ИВТАНТЕРМО – автоматизированная система данных о термодинамических свойствах веществ. *Вестник АН СССР*. 1983;3: 54.

43. Manakov A. Yu., Rodionova T. V., Aladko L. S., ... Karpova T. D. α -cyclodextrin – water binary system. New data on dehydration of α -cyclodextrin hexahydrate. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2016;101: 251–259. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2016.06.008>

Информация об авторах

Зеленина Людмила Николаевна, к. х. н., с. н. с. Института неорганической химии СО РАН; ст. преподаватель, Новосибирский государственный университет (Новосибирск, Российская Федерация).

zelenina@niic.nsc.ru

<https://orcid.org/0000-0002-5027-5278>

Родионова Татьяна Васильевна, к. х. н., с. н. с. Института неорганической химии СО РАН (Новосибирск, Российская Федерация).

tvr@niic.nsc.ru

<https://orcid.org/0000-0001-8989-1900>

Чусова Тамара Петровна, к. х. н., с. н. с. Института неорганической химии СО РАН (Новосибирск, Российская Федерация).

chu@niic.nsc.ru

<https://orcid.org/0000-0001-5246-0138>

Сартакова Анастасия Вячеславовна, студентка 5-го курса факультета естественных наук, Новосибирский государственный университет (Новосибирск, Российская Федерация).

a.sartakova@g.nsu.ru

Манаков Андрей Юрьевич, д. х. н., г. н. с. Института неорганической химии СО РАН. (Новосибирск, Российская Федерация).

manakov@niic.nsc.ru

<https://orcid.org/0000-0003-0214-8714>

Поступила в редакцию 26.06.2024; одобрена после рецензирования 08.07.2024; принята к публикации 16.09.2024; опубликована онлайн 25.12.2024.