

Title: Interactions of Cyclohexanohemicucurbit[8]uril with Halogenoalkanes and Its Application for Bromoform Removal from Water

Abstract

Current thesis focuses on the investigation of selective capturing of halogenoalkanes, which are volatile compounds that are considered as pollutants, by utilising their host-guest interactions with cyclohexanohemicucurbit[8]uril (cycHC[8]). Preliminary screening was conducted using proton nuclear magnetic resonance (^1H NMR) to evaluate the complexation between the macrocyclic host cycHC[8] and six halogenated compounds: bromoform, chloroform, dibromomethane, dichloromethane, 1,2-dibromoethane, and 1,2-dichloroethane, in methanol solutions. Based on the obtained results, the guest with the highest affinity – bromoform – was chosen for the further studies. The association constant and thermodynamic parameters of its inclusion complex formation with cycHC[8] were assessed through two methodologies: ^1H NMR spectroscopy and isothermal titration calorimetry. The data obtained with experiments conducted in both methanol and methanol-water (1:1) mixture showed increase in binding in more polar media. Therefore, the possibility of solid-phase extraction utilising cycHC[8] as a sorbent to remove bromoform from water was explored. To determine the efficiency of the removal, the suitability of three analytical methods such as high-performance liquid chromatography with ultraviolet detection, gas chromatography with flame ionisation detection and gas chromatography coupled with mass spectrometry was inspected. From all of the techniques, the latter provided the most sensitive detection and was consequently used for final analysis during SPE experiments. The maximal extraction efficiency was achieved by removing up to 96.5% bromoform from water, which confirmed that studied host-guest system was suitable for extracting environmentally dangerous halogenated compound from aqueous media.

Pealkiri: Tsükloheksanohemikukurbit[8]juriili interaktsioonid halogenoalkaanidega ja selle rakendamine bromoformi eraldamiseks veest

Annotatsioon

Käesolev töö keskendub väga lenduvate saasteainete, nagu halogeenalkaanid, püüdmismeetodite välja töötamisele, rakendades võõrustaja-külaline komplekside teket tsükloheksano-hemikukurbit[8]juriiliga (cycHC[8]). Eeluuringud viidi läbi kasutades prootoni tuuma-magnetresonantspektroskoopiat (^1H NMR), et hinnata komplekseerumist cycHC[8] makrotsükli ja kuue halogeenühendi vahel, milleks olid bromoform, kloroform, dibrommetaan, 1,2-dibromoetaan, diklorometaan ja 1,2-dikloroetaan. Saadud tulemuste põhjal valiti edasisteks uuringuteks võõrustava makrotsükli suhtes tugevaimat seondumist näidanud bromoform. Bromoformi ja cycHC[8] vahelise sulgühendi assotsiatsioonikonstandi ja termodünaamiliste parameetrite määramiseks kasutati ^1H NMR ja isotermilist kalorimeetrilist tiitrimist. Metanoolis ning metanooli ja vee 1:1 segus tehtud katsed näitasid, et suurema polaarsusega keskkonnas on sulgühendi teke soodustatum. Seetõttu uuriti cycHC[8] sobivust sorbentmaterjalina tahke faasi ekstraktioonis (SPE) veest bromoformi püüdmisel. Ekstraktsiooni efektiivuse kontrolliks hinnati kolme analüütilise meetodi sobivust, nimelt ultravioletti detekteerimisega kõrgsurvedelik-kromatograafiat, leekionisatsiooni detekteerimisega gaasi-kromatograafiat ja gaasigromatograaf-massispektromeetria (GC-MS). Kõikidest meetodites oli parima detekteerimistundlikkusega GC-MS ning seetõttu kasutati seda SPE proovide lõplikuks analüüsiks. Rakendatud tingimustes eraldati veest kuni 96.5% bromoformist, mis näitas, et uuritud võõrustaja-külaline süsteem sobis keskkonnale kahjuliku halogenühendi eraldamiseks. Antud töö aitab rikastada väga lenduvate saasteainete püüdmismeetodeid uue potentsaalse sorbentmaterjaliga.