УДК 541.572.53; 546.76; 547.458.68

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НИТРАТА ХРОМА (III) С β-ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ

В. Н. Матвеенко, А. Ф. Путилин, И. Л. Волчкова, В. Г. Кондратович

(*кафедра коллоидной химии*)

Исследована возможность получения комплекса включения β-циклодекстрина и его оксипропилированного производного с водным раствором нитрата хрома и рядом других нитратов металлов первого переходного ряда. Показано различие во взаимодействии нитратов с β-циклодекстрином и его оксипропилированным производным. В последнем случае для нитратов трехвалентных хрома и железа обнаружен эффект самопроизвольного образования рентгеноаморфной дисперсной ячеистой структуры, растворимой в воде.

Присутствие ионов тяжелых металлов в водах и почвах представляет собой серьезную экологическую опасность, необходимы жесткие ограничения по предельно допустимым выбросам, содержащим соединения таких элементов, как Co, Cr, Ni, Pb, Zn и др. Известные способы извлечения этих элементов не всегда эффективны, а их применение часто ограничено. Анализ литературных данных свидетельствует о том, что повышенный интерес исследователей к изучению свойств макроциклических соединений, в том числе циклодекстринов (ЦД), связан с перспективами широкого использования их в этой области [1–4]. Особенности строения циклодекстринов способствуют образованию комплексов включения по типу «гость–хозяин», когда внутренняя полость молекул циклодекстринов в роли «хозяина» взаимодействует с различными органическими и неорганическими ионами и нейтральными молекулами.

Ранее мы описывали образование комплекса включения β-циклодекстрина (β-ЦД) с менадионом (витамином K_3) из водно-спиртового раствора, происходящее за счет гидрофобного взаимодействия внутренней полости ЦД с нейтральной органической молекулой ароматического ряда [5, 6]. Методом микрокалориметрии было доказано, что при обычном механическом перемешивании этих компонентов на воздухе комплекс включения не образуется.

В данной работе впервые исследовано взаимодействие β-ЦД с неорганическими солями, в частности с солями трехвалентного хрома, присутствующими в сточных водах кожевенной промышленности, производств строительных материалов и гальванотехнических покрытий.

Экспериментальная часть

Согласно литературным данным, комплексы включения циклодекстринов могут быть получены как из водных растворов, так и из сухих смесей [3].

В работе были использованы β-ЦД и его оксипропиловый эфир (β-ЦДОП), синтезированные в НПО НИОПИК. Замещенные циклодекстрины получают в целях направленной модификации свойств ЦД и отличаются, как правило, большей растворимостью, комплексообразующей способностью, а также каталитической активностью. В данном случае β-ЦДОП представлял собой белый кристаллический порошок со средней степенью замещения 0.8–1.0 (средняя степень замещения означает количество оксипропиловых групп на ангидроглюкозовое звено). Структурная формула β-ЦДОП представлена на рис. 1.

Растворимость его в воде составляет 50 г/100 мл (25°), тогда как растворимость β-ЦД – 1.8 г/100 мл (25°). Неорганические соли, использованные в работе, и их основные физические характеристики представлены в таблице.

Для приготовления комплексов включения из растворов определенное количество β-ЦД и β-ЦДОП растворяли в дистиллированной воде при нормальных условиях, нагревали до 60° и приливали при перемешивании водный раствор соответствующей соли в мольном соотношении 1:1. В случае нитрата хрома мольные соотношения циклодекстрина и соли хрома варьировали от 1:1 до 1:10 соответственно. Далее растворы упаривали при той же температуре в 2–3 раза и оставляли на несколько суток при нормальных условиях. Смеси сухих веществ были приготовлены путем механического перетирания заданных количеств компонентов при температуре 40°. Идентификацию веществ, полученных из растворов и сухих смесей, проводили методом дифференциальной сканирующей микрокалориметрии на микрокалориметре ДСК-2 в области температур 20–200°, а также методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3 на Co-K_α-излучении.

Результаты и их обсуждение

Уникальный эффект наблюдали при взаимодействии нитрата хрома с β-ЦДОП. В растворах с соотношением компонентов 3:1 и 6:1 соответственно по мере испарения растворителя до определенного объема происходило самопроизвольное образование твердой дисперсной ячеистой структуры темно-зеленого цвета (твердой пены), характерного для оксида трехвалентного хрома [8]. Образование такой структуры сопровождалось выделением газообразных продуктов. На рис. 2, *а*, *б* представлены данные микроскопического анализа полученных образцов с последующей компьютерной обработкой (программа «GALLERY»). При варьировании исходных соотношений компонентов удалось получить информацию о состоянии системы на разных стадиях формирования такой структуры. Показано, что на первом этапе (рис. 2, *а*) происходит образование единичных пузырьков, дальнейшая агрегация которых приводит к образованию твердой пены (рис. 2, *б*), которая, по данным рентгенофазового анализа, является рентгеноаморфной. Кроме того, полученная твердая пена хорошо растворима в воде при нормальных условиях. На ДСК-термограммах полученных ячеистых структур отсутствуют какие-либо пики плавления (рис. 3, *а, б*), в том числе и пик плавления, характерный для свободного нитрата хрома (рис. 4), а в области температур >70–90° наблюдаются экзотермические эффекты, соответствующие, по-видимому, процессу разложения образцов, что подтверждается уменьшением их массы.

В случае β-ЦД по мере испарения растворителя из растворов, содержащих нитрат хрома, при всех указанных соотношениях компонентов наблюдалось выпадение белых прозрачных кристаллов моноклинной формы, ДСК- термограмма которых представлена на рис. 5. Из рис. 5 видно, что полученная термограмма идентична термограмме исходного β-ЦД [5]. Кроме того, на ней отсутствует пик плавления в области температур 65–80° с максимумом при 70°, характерный для нитрата трехвалентного хрома (рис. 4) и соответствующий, согласно [7], процессу плавления нитрата хрома в кристаллизационной воде. Это свидетельствует о том, что в растворе не происходит взаимодействия между нитратом хрома (III) и β-ЦД (после-

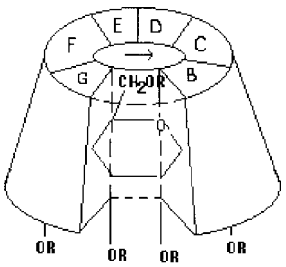
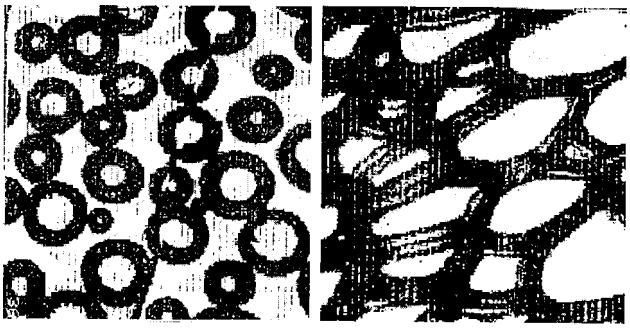


Рис. 1. Схема структурной формулы β-ЦДОП

Некоторые физические характеристики исследуемых солей

Название соли	Формула	M, г	$T_{пл}$, °C
Нитрат хрома	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	400.15	60
Хлорид хрома	$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$	266.45	83
Сульфат хрома	$Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	716.18	100
Нитрат железа	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	404.00	47
Нитрат никеля	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	290.81	56.7
Нитрат меди	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	232.59	54
Нитрат марганца	$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	287.04	25.3
Нитрат алюминия	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	375.14	73.6



а *б*

Рис. 2. Рентгеноаморфная дисперсная ячеистая структура: *а* – начальная стадия образования; *б* – твердая пена, полученная при соотношении β-ЦДОП и $Cr(NO_3)_3$ 1:3

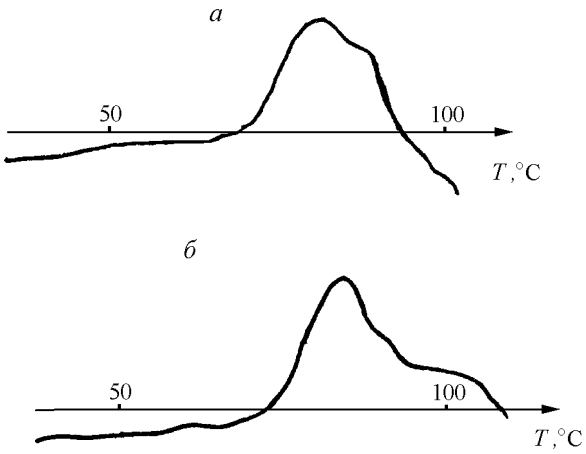


Рис. 3. ДСК-термограммы структур, полученных их водных растворов β-ЦДОП и $Cr(NO_3)_3$ при соотношении компонентов 1:3 (*а*) и 1:6 (*б*)

дний выкристаллизовывается вследствие образования пересыщенного раствора). Для выяснения процессов, происходящих при взаимодействии нитрата хрома с исследуемыми циклодекстринами, и влияния неорганических ионов, присутствующих в растворе, были проведены аналогичные эксперименты с солями, указанными в таблице. Эффект самопроизвольного образования дисперсной рентгеноаморфной ячеистой структуры наблюдался только в случае взаимодействия нитрата трехвалентного железа с β-ЦДОП, при этом образовывалась твердая пена желто-коричневого цвета, характерного для оксида железа (III) [8]. При этом ДСК-термограммы полученных структур,

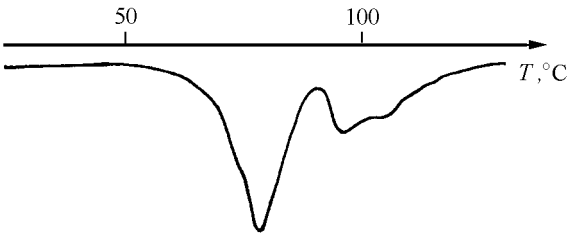


Рис.4. ДСК-термограмма кристаллического нитрата хрома (III)

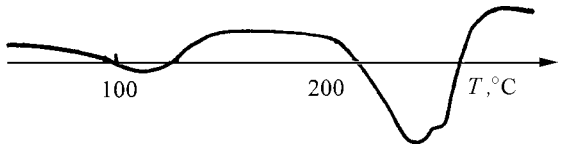


Рис. 5. ДСК-термограмма кристаллов, полученных из водного раствора β-ЦД и $Cr(NO_3)_3$ при соотношении компонентов 1:3

так же как и в случае нитрата хрома, отличались от ДСК-термограмм исходных компонентов. Методом ионной хроматографии было показано, что в растворе по мере образования ячеистой структуры уменьшается концентрация нитрат-ионов. Азот выделяется из раствора в виде NO_2, образующегося, по-видимому, в результате восстановления ионов NO_3^- в кислой среде вследствие гидролиза исследуемых нитратов по схеме:

$$[Э(OH_2)_6]^{\cdot\cdot\cdot} \Leftrightarrow [Э(OH_2)_5OH]^{\cdot\cdot} + H^{\cdot}.$$

При этом происходит процесс окислительной деструкции оксипропильных групп в молекуле β-ЦДОП. Цвет полученных структур может свидетельствовать о том, что одним из их компонентов являются гидроксиды трехвалентных хрома и железа соответственно. Отсутствие описанного эффекта для нитрата алюминия может быть связано с тем, что нитрат алюминия в меньшей степени подвергается гидролизу вследствие уменьшения поляризующего действия данного катиона. Значения относительных поляризующих потенциалов для Cr^{3+} и Fe^{3+} практически равны (1.33 и 1.34 соответственно). В подтверждение данным предположениям следует отметить, что в присутствии азотной кислоты также происходит окислительная деструкция оскипропильных групп с образованием бесцветной прозрачной ячеистой структуры. Для выяснения механизма образования такой структуры и природы составляющих ее компонентов необходимы дополнительные исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Паппель К. Э., Дехтярев С. И., Сугробова Н. П.* // Итоги науки и техники. Микробиология. 1988. Т. 21. Ч. 2.
2. *Kuboyama A., Matsuzaki S. Y.* // J. Inclusion Phen. 2. 1984. P. 755.
3. *Lengyel M.T., Szejtli J., Szabo P., Feregezy T.* / Proc. 1. Inf. Symp. On Cyclodextrins. Budapest, Akademiai Kiado. 1982. P. 423.
4. *Золотов Ю.А.* // ВХО им. Д.И. Менделеева. 1985. **30.** №5.
5. *Матвеенко В.Н., Волчкова И.Л., Парфеньев А.Н., Иванов А.А.* // ЖПХ. 1996. **69.** №5. С. 808.
6. *Волчкова И.Л., Матвеенко В.Н., Пластинина О.А.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия. 1996. **37.** С. 87.
7. *Сирина А.М., Калиниченко И.И., Пуртов А.И.* // ЖНХ. 1970. **15.** № 9. С. 2430.
8. Свойства неорганических соединений. Справочник. Л., 1983.

Поступила в редакцию 17.11.98