

УДК 547.898

А. Ю. Ляпунов

Физико-химический институт имени А.В. Богатского
Национальной академии наук Украины,
Люстдорфская дорога, 86, г. Одесса, 65080, Украина.
E-mail: Lyapunov_A@rambler.ru

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КЛИПСЫ НА ОСНОВЕ КРАУН-ЭФИРОВ: ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ РЕЦЕПТОРЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ КАТИОНОВ Sr^{2+}

Методом масс-спектрометрии с бомбардировкой быстрыми атомами качественно изучено комплексообразование с катионом стронция молекулярных клипс, включающих фрагмент дифенилгликольурила и остатки 12-краун-4, 15-краун-5, 18-краун-6 и 21-краун-7. Установлено, что при низких концентрациях катионов Sr^{2+} наиболее эффективна молекулярная клипса с фрагментами 15-краун-5, образующая вероятно, наиболее прочный «сендвичевый» комплекс. При избытке катионов Sr^{2+} наибольшая степень извлечения наблюдается в случае молекулярной клипсы с фрагментами 18-краун-6 за счёт образования комплексов состава 1:2.

Ключевые слова: молекулярные клипсы, бензокраун-эфиры, стронций, комплексообразование, БА масс-спектрометрия.

Радиоактивные отходы и отработанное ядерное топливо (ОЯТ) представляют значительную опасность для окружающей среды из-за своей высокой радиоактивности. Основной вклад в активность ОЯТ вносят высокоактивные осколки деления – изотопы ^{90}Sr ($^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$) и ^{137}Cs ($^{137}\text{Cs} + ^{137\text{m}}\text{Ba}$) с периодами полураспадов около 30 лет [1]. Поэтому ОЯТ характеризуется, в первую очередь, как высокоактивный материал, который с экологической точки зрения представляет опасность не только в краткосрочном плане, но и в долгосрочной перспективе. В тоже время ОЯТ – ценный потенциальный сырьевой источник некоторых важных изотопов. Многие радионуклиды, содержащиеся в ОЯТ, представляют практическую ценность в разных сферах жизнедеятельности человека: в промышленности, научных исследованиях, медицине, малой энергетике и др. Среди прочих, высокую ценность представляет изотоп ^{90}Sr ($^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$), так как он находит применение в производстве радиоизотопных источников энергии, изготовлении дозиметрических стандартов, в радиотерапии. Кроме того, селективное извлечение ^{90}Sr позволяет значительно снизить активность отходов, что упрощает их дальнейшую переработку, хранение и возврат невыгоревших изотопов урана и плутония в топливный цикл.

Наиболее распространёнными методами селективного извлечения катионов щелочноземельных металлов, в частности стронция, является жидкость/жидкостная экстракция и адсорбция из водных растворов [2, 3]. Для этой цели используют растворы краун-эфиров (КЭ) в органических растворителях или сорбенты, импрегнированные КЭ. Наиболее изученными КЭ являются дициклогексано-18-краун-6 и дибензо-18-краун-6 [2–4]. Однако, описанные сорбенты для селективного извлечения Sr^{2+} на основе производных 18-краун-6 обладают рядом недостатков. В связи с этим актуальным является поиск новых комплексонов, способных прочно и селективно связывать катионы Sr^{2+} .

Повысить селективность комплексообразования или устойчивость комплексов КЭ можно, проводя направленную модификацию структуры КЭ. Функционализация КЭ введением различных заместителей не позволяет добиться существенного изменения их свойств. Намного более привлекательными являются бис-КЭ, результат объединения двух краун-эфирных фрагментов в одной молекуле. В этом случае наблюдается проявление кооперативного эффекта [5], например, при образовании «сэндвичевых» комплексов с катионами, размер которых превышает размер внутримолекулярной полости отдельного краун-эфирного цикла (рис. 1).

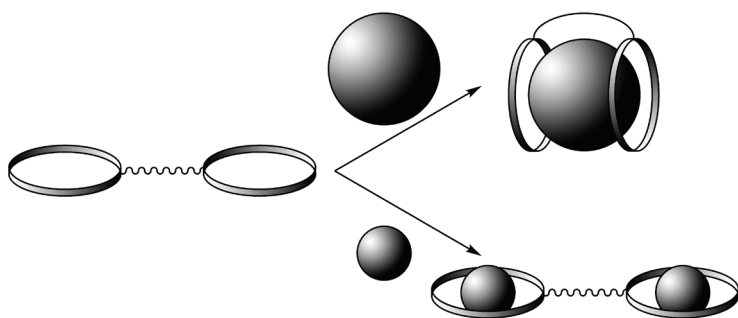


Рис. 1. Образование комплексов бис-КЭ с разными катионами

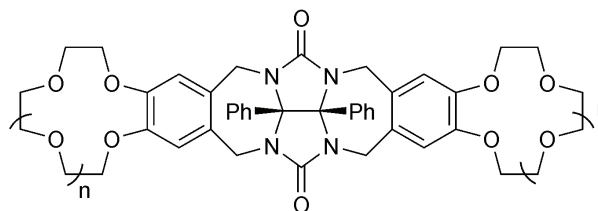
Обычно это приводит к заметному росту устойчивости комплексов с катионами, которые слабо взаимодействуют с «родительскими» КЭ, а также к существенному изменению селективности комплексообразования. Комплексообразующие свойства бис-КЭ существенно зависят от структурной подготовленности молекулы «хозяина», в частности от природы линкера, соединяющего КЭ-фрагменты. Конформационно-гибкие линкеры позволяют относительно легкую подстройку субъединиц КЭ в соответствии со стерическими требованиями субстрата, что позволяет такому «хозяину» образовывать комплексы с широким спектром «гостей». Однако энергетические затраты на конформационные перестройки молекулы «хозяина» могут быть весьма высоки, что уменьшает выигрыш в энергии при комплексообразовании. Напротив, конформационно-жесткие линкеры определяют взаимное пространственное расположение субъединиц КЭ, в результате чего между ними формируется псевдополость. Энергетические затраты на подготовку «хозяина» к образованию комплексов в этом случае существенно меньше, что приводит к увеличению их стабильности.

Материалы и методы исследования

Недавно нами описан синтез серии молекулярных клипс 1–4 на основе дифенилгликольбурилы, на качественном и количественном уровне изучены их комплексообразующие свойства с катионами щелочных металлов [6, 7]. Синтезированные соединения также являются бис-КЭ, в которых два остатка бензо-КЭ связаны с гликольбурильным фрагментом.

Жесткий гликольбурильный каркас задает геометрию внутримолекулярной псевдополости, образованной полиэфирными цепочками двух КЭ, делая ее структурно-подготовленной для образования комплексов с катионами «гостей». Показано, что

описанные соединения образуют устойчивые комплексы с катионами щелочных металлов состава 1:1 и 1:2, также в ряде случаев наблюдается выраженная селективность.



1, n = 1; 2, n = 2; 3, n = 3; 4, n = 4.

Изучение комплексообразующих свойств по отношению к катионам щелочно-земельных металлов, в частности, стронцию, не проводилось. В связи с этим целью данного исследования являлось изучить на качественном уровне комплексообразующие свойства соединений 1–4, и оценить перспективность применения их для получения сорбентов или экстрагентов для селективного извлечения ^{90}Sr .

Метод масс-спектрометрии с Бомбардировкой Быстрыми Атомами (ББА-МС) является удобным и надёжным способом исследования супрамолекулярных комплексов «гость-хозяин», образующихся в жидкой и переносимых в газовую фазу [8]. Метод позволяет определить стехиометрию образующихся комплексных частиц различного состава. Основываясь на интенсивностях этих комплексных ионов, на качественном уровне, для рецепторов с близким строением, можно оценить относительную устойчивость и селективность по отношению к различным «гостям». Методом ББА-МС ранее уже было изучено взаимодействие таких рецепторов как КЭ, лариатные КЭ и бис-КЭ с различными катионами [9–11]. Также нами было показано, что данные, полученные методом ББА-МС хорошо коррелируют с константами устойчивости, что позволяет считать данную качественную оценку надёжной [6, 7].

Результаты эксперимента и их обсуждение

Аналізу подвергали раствор молекулярной клипсы 1–4 и пикрата стронция (1 или 3 эквивалента) в 3-нитробензиловом спирте. Необходимость использования пикрата стронция продиктована его высокой растворимостью в органических растворителях, 3-нитробензиловый спирт является наиболее подходящей матрицей для изучения процессов взаимодействия «гость-хозяин». Типичный масс-спектр смеси молекулярной клипсы и пикрата стронция представлен на рис. 2.

Теоретически, в масс-спектре можно ожидать присутствие 7 типов ионов различного состава и заряда: $[\text{M}+\text{H}]^+$, $[\text{M}+\text{Sr}]^+$, $[\text{M}+\text{Sr}]^{2+}$, $[\text{M}+\text{Sr}+\text{Pi}]^+$, $[\text{M}+2\text{Sr}+3\text{Pi}]^+$, $[\text{M}+2\text{Sr}+2\text{Pi}]^+$ и $[\text{M}+2\text{Sr}+2\text{Pi}]^{2+}$, где М – молекулярная клипса, Pi – остаток пикриновой кислоты.

Основываясь на полученных данных, можно отметить, что ионы состава $[\text{M}+2\text{Sr}+2\text{Pi}]^+$ и $[\text{M}+2\text{Sr}+2\text{Pi}]^{2+}$ не наблюдаются ни в одном из спектров. Частица $[\text{M}+\text{H}]^+$ соответствует незакомплексованной молекулярной клипсе, $[\text{M}+\text{Sr}]^+$, $[\text{M}+\text{Sr}]^{2+}$ и $[\text{M}+\text{Sr}+\text{Pi}]^+$ соответствуют фрагментации комплексов состава 1:1, а $[\text{M}+2\text{Sr}+3\text{Pi}]^+$ образуется при фрагментации комплексов состава 1:2.

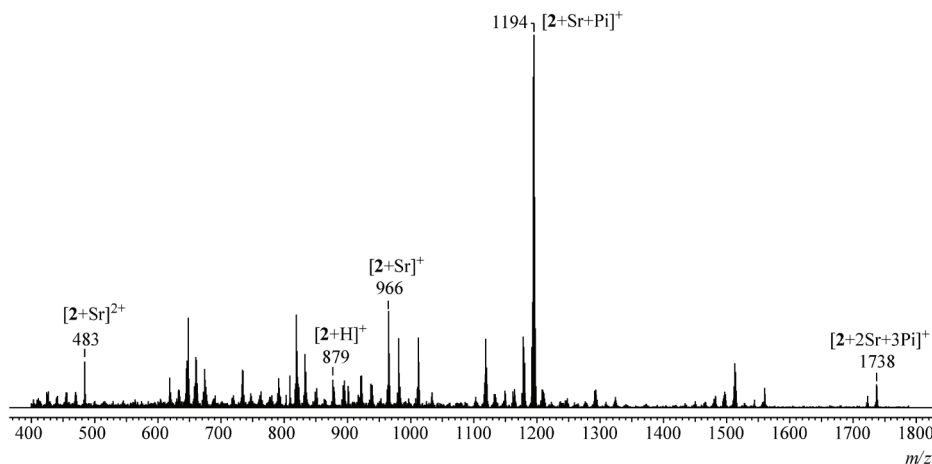


Рис. 2. БАА масс-спектр эквимольной смеси молекулярной клипсы **2** и пикрата стронция

Для обработки полученных данных проводилась нормализация: интенсивности пиков ионов, содержащих молекулярную клипсу суммировали. Интенсивности ионов $[M+H]^+$ (отвечающих незакомплексованной молекулярной клипсе), сумму интенсивностей ионов $[M+Sr]^+$, $[M+Sr]^{2+}$ и $[M+Sr+Pi]^+$ (отвечающих комплексам состава 1:1), и интенсивность ионов $[M+2Sr+3Pi]^+$ (отвечающих комплексам состава 1:2) выражали в % от суммы всех интенсивностей. Величина R показывает среднее количество ионов Sr^{2+} , связываемых одной молекулой молекулярной клипсы. Полученные экспериментальные результаты представлены на рис. 3 и в табл. 1.

Таблица 1.

Нормализованные интенсивности пиков комплексов 1–4 с катионом стронция

Молекулярная клипса	Соотношение клипса : пикрат стронция							
	1:1				1:3			
	M	M+Sr	M+2Sr	R	M	M+Sr	M+2Sr	R
1	14,4	85,6	0	0,86	8,8	86,2	5,0	0,96
2	5,0	90,9	4,1	0,99	2,7	85,7	11,6	1,09
3	29,4	68,2	2,4	0,73	0	49,9	50,1	1,50
4	28,5	70,3	1,2	0,73	10,1	72,5	17,4	1,07

При соотношении клипса : пикрат стронция 1:1 во всех случаях самый интенсивный пик соответствует комплексным частицам состава 1:1. Комплексные частицы состава 1:2 не обнаруживаются в случае молекулярной клипсы **1**, в остальных случаях их интенсивность невысока. Интенсивность пика иона незакомплексованного «хозяина» наименьшая в случае **2**, несколько выше для **1**, одинакова и достаточно велика для **3** и **4**. При использовании избытка пикрата стронция картина заметно меняется. Комплексные частицы состава 1:2 обнаруживаются во всех случаях, их интенсивность больше чем в первом случае. Для соединений **1**,

2 и **4** ожидаемо уменьшается интенсивность пика незакомплексованного «хозяина», интенсивность частиц состава 1:2 в различной мере увеличивается, тогда как интенсивность пика частиц состава 1:1 почти не изменяется. Необычно выглядит поведение молекулярной клипсы **3**, количество незакомплексованного «хозяина» в первом эксперименте для которой было максимальным. При использовании избытка пикрата стронция частицы свободного «хозяина» в спектре не обнаруживаются, тогда как интенсивность частиц состава 1:2 резко увеличивается и становится максимальной среди всех молекулярных клипс.

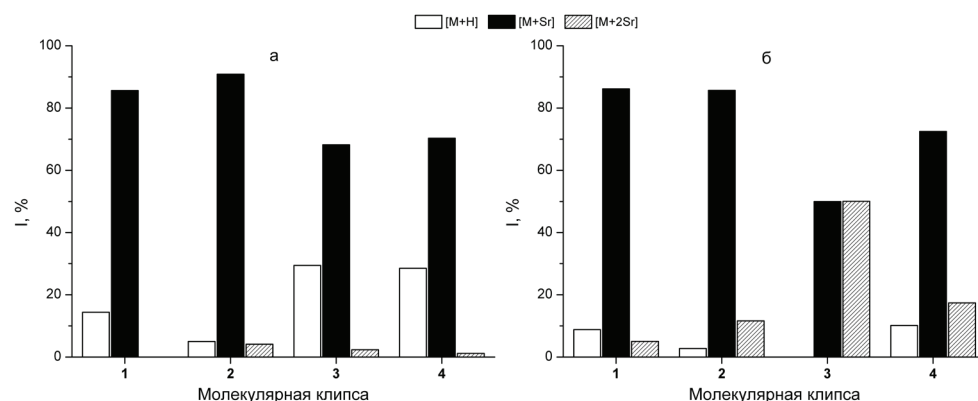


Рис. 3. Нормализованные интенсивности пиков комплексов 1–4 с катионом стронция в присутствии 1 (а) и 3 (б) эквивалентов пикрата стронция.

Известно, что оптимальное соотношение диаметра катиона к размеру полости краун-эфира составляет 0,75–0,90:1 [12]. Ионный диаметр катиона Sr^{2+} находится между диаметрами катионов Na^+ и K^+ и составляет около 2,26 Å, что заметно больше, чем размер полости 12-краун-4 (~1,2 Å) [13]. Очевидно, что образование устойчивого комплекса состава 1:1 между катионом Sr^{2+} и 12-краун-4 невозможно. Однако, в случае молекулярной клипсы **1** катион Sr^{2+} размещается в полости, сформированной двумя фрагментами 12-краун-4, и может одновременно взаимодействовать с большим числом атомов кислорода. Это является следствием кооперативного эффекта и объясняет устойчивость комплекса. Внедрение второго иона Sr^{2+} дестабилизирует комплекс из-за невозможности проявления кооперативного эффекта и электростатического отталкивания между двумя близкорасположенными катионами. Как следствие, даже при избытке Sr^{2+} комплекс состава 1:2 не образуется в заметных количествах.

Псевдополость **2**, образованная фрагментами 15-краун-5, очевидно наилучшим образом соответствует стерическим требованиям катиона Sr^{2+} , о чём свидетельствует наиболее интенсивный пик комплекса состава 1:1, и самый малоинтенсивный пик иона незакомплексованного «хозяина». Ввиду большего размера и гибкости фрагментов 15-краун-5, введение второго катиона сопровождается несколько меньшей дестабилизацией, что можно судить по увеличению интенсивности частиц состава 1:2.

Ионный диаметр катиона Sr^{2+} наиболее близок к диаметру полости 18-краун-6 (2,6–3,2 Å) в **3** [13], и очевидно, находится внутри нее, из-за чего кооперативный

эффект соседнего КЭ-фрагмента не проявляется в условиях эксперимента. Прибавление избытка катионов Sr^{2+} приводит к исчезновению пика свободного «хозяина». Интенсивность пика комплекса состава 1:2, и как следствие, величина R , становятся наибольшими среди изучаемых соединений. Очевидно гибкость CH_2O-CH_2O цепочек в этом случае позволяет минимизировать энергетические затраты на образование комплекса состава 1:2.

Размер полости 21-краун-7 (3,4–4,3 Å) в **4** также не соответствует диаметру катиона Sr^{2+} , но в отличие от **1** и **2**, превосходит его [13]. Невозможность проявления кооперативного эффекта при образовании комплексов состава 1:1 можно заключить по сходству его спектра с **3**. В тоже время, энтропийные факторы, приносимые гибкими полиэфирными цепочками, дестабилизируют все комплексные частицы, что можно видеть по присутствующим в спектре пикам свободного «хозяина» и малоинтенсивному, по сравнению с **3**, пику комплексных ионов состава 1:2.

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать выводы о потенциальной применимости молекулярных клипс **1–4** для извлечения катионов стронция. Применение молекулярной клипсы **4** с фрагментами 21-краун-7 не кажется перспективным из-за слабых комплексообразующих свойств к катиону стронция, как при эквивалентном содержании в смеси, так и при его избытке. Молекулярные клипсы **1** и **2**, включающие остатки 12-краун-4 и 15-краун-5 показывают сходные результаты при соотношении молекулярной клипсы к Sr^{2+} 1:1. На качественном уровне можно заключить, что молекулярная клипса **2** связывает Sr^{2+} сильнее, что соответственно должно обеспечить более полное его извлечение сорбентом. Эффективность молекулярной клипсы **3** с фрагментами 18-краун-6 также невелика, и при низких концентрациях Sr^{2+} заметно уступает **2**. Тем не менее, при избытке Sr^{2+} , за счёт образования в ощутимых количествах комплексов состава 1:2, степень извлечения стронция возрастает, и составляет ~ 1,5 Sr^{2+} на молекулу «хозяина».

Исследованные соединения, в частности **2** и **3** практически нерастворимы в воде, что делает перспективным получение на их основе эффективных сорбентов и экстрагентов, пригодных для извлечения Sr^{2+} из водных сред. При низких концентрациях Sr^{2+} наиболее эффективна молекулярная клипса **2** с фрагментами 15-краун-5, что важно при создании сорбентов, работающих в разбавленных растворах. При избытках Sr^{2+} наибольшее связывание показывает молекулярная клипса **3** с фрагментами 18-краун-6. Это может оказаться перспективным при создании сорбентов или экстрагентов, эффективных при высоких концентрациях Sr^{2+} .

Исследование селективности извлечения Sr^{2+} в присутствии других катионов, получение сорбентов и изучение их свойств является предметом наших дальнейших исследований.

Литература

1. *Bodansky D.* Nuclear Energy: Principles, Practices and Prospects. Second edition. – New York: Springer, 2004. – 693 p.
2. *Pimpl M.* $^{89}Sr/^{90}Sr$ -Determination in soils and sediments using crown ethers for Ca/Sr-separation // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 1995. – Vol. 194, № 2. – P. 311–318.
3. *Metal extraction from nitric acid solutions by the macrocyclic endoreceptor dicyclohexyl-18-crown-6 immobilized in a polymer matrix / V. V. Yakshin, O. M. Vilkova, N. A. Tsarenko, A. Yu. Tsivadze // Dokl. Chem.* – 2010. – Vol. 430, № 2. – P. 54–57.

4. *Kremliakova N. Y., Novikov A. P., Myasoedov B. F.* Extraction chromatographic separation of radionuclides of strontium, cesium and barium with the use of TVEX-DCH18C6 // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 1990. – Vol. 145, № 1. – P. 23–28.
5. *Cacciapaglia R., Di Stefano S., Mandolini L.* Size-selective catalysis of ester and anilide cleavage by the dinuclear barium(II) complexes of cis- and trans-stilbenobis(18-crown-6) // *J. Org. Chem.* – 2002. – Vol. 67, № 2. – P. 521–525.
6. *Synthesis, crystal structure, and alkali metal picrate extraction capabilities of molecular clips based on diphenylglycoluril and benzocrown ethers* / T. Yu. Bogaschenko, A. Yu. Lyapunov, L. S. Kikot', A. V. Mazepa, M. M. Botoshansky, M. S. Fonari, T. I. Kirichenko // *Tetrahedron.* – 2012. – Vol. 68, № 24. – P. 4757–4764.
7. *Molecular clips based on diphenylglycoluril and benzocrown ethers: promising complexing agents for the alkali metal cations* / L. S. Kikot', A. Yu. Lyapunov, C. Yu. Kulygina, T. Yu. Bogaschenko, R. I. Zubatyuk, O. V. Shishkin, T. I. Kirichenko // *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* – 2014. – Vol. 79, № 3–4. – P. 343–348.
8. *Schalley C. A.* Supramolecular chemistry goes gas phase: the mass spectrometric examination of noncovalent interactions in host-guest chemistry and molecular recognition // *Int. J. Mass Spectrom.* – 2000. – Vol. 194, №1. – P. 11–39.
9. *Bonas G., Bosso C., Vignon M. R.* Determination of the stability constants of macrocyclic ligand-alkali cation complexes by fast atom bombardment mass spectrometry // *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* – 1989. – Vol. 7, № 6. – P. 637–647.
10. *Alkali metal- and ammonium picrate extraction and complex forming capabilities of d-glucose and d-mannose-based lariat ethers* / P. Bakó, A. Makó, G. Keglevich, D. K. Menyhart, T. Sefcsik, J. J. Fekete // *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* – 2006. – Vol. 55, № 3–4. – P. 295–302.
11. *Huang Z. B., Kim S. H., Chang S. H.* Synthesis, characterization and complexation behavior investigations of novel bis- and tris-crown ethers // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2006. – Vol. 27, № 6. – P. 893–898.
12. *Junk P. C., Louisb L. M., Smith M. K.* Solid-state binding studies of group 2 metal ions with 12-crown-4 // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2002. – Vol. 628, № 5. – P. 1196–1209.
13. *Gokel G. W., Korzeniowski S. H.* *Macrocyclic Polyether Syntheses.* – Berlin: Springer-Verlag, 1982. – 410 p.

Стаття надійшла до редакції 24.09.14

О. Ю. Ляпунов

Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського Національної академії наук України, Люстдорфська дорога, 86, м. Одеса, 65080, Україна. E-mail: Lyapunov_A@ Rambler.ru

МОЛЕКУЛЯРНІ КЛІПСИ НА ОСНОВІ КРАУН-ЕТЕРІВ: ПОТЕНЦІЙНІ РЕЦЕПТОРИ ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ КАТІОНІВ Sr²⁺

Методом мас-спектрометрії з бомбардуванням швидкими атомами якісно вивчено комплексоутворення з катіоном стронцію молекулярних кліпс, що включають фрагмент дифенілглікольурилу і залишки 12-краун-4, 15-краун-5, 18-краун-6 та 21-краун-7. Встановлено, що при низьких концентраціях катіонів Sr²⁺ найбільш ефективна молекулярна кліпса з фрагментами 15-краун-5, що утворює ймовірно, найстійкіший «сендвічевий» комплекс. При надлишку катіонів Sr²⁺ найбільша ступінь вилучення спостерігається у випадку молекулярної кліпси з фрагментами 18-краун-6 за рахунок утворення комплексів складу 1:2.

Ключові слова: молекулярні кліпси, бензокраун-етери, стронцій, комплексоутворення, ФАВ мас-спектрометрія.

A. Yu. Lyapunov

A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute, National Academy of Sciences of Ukraine
Lustdorfskaya doroga 86, 65080 Odessa, Ukraine. E-mail: Lyapunov_A@rambler.ru

MOLECULAR CLIPS BASED ON THE CROWN ETHERS: PROSPECTIVE RECEPTORS FOR THE Sr²⁺CATIONS REMOVAL

Strontium cation complexation with diphenylglycoluril-based molecular clips containing 12-crown-4, 15-crown-5, 18-crown-6 and 21-crown-7 residues was qualitatively studied by FAB mass-spectrometry. It was found that at low concentrations of Sr²⁺ cations molecular clip with fragments of 15-crown-5 is the most effective, and it is assumed that it is due to the formation of the most stable «sandwich-type» complex. The higher removal degree with an excess of Sr²⁺ cations is observed in the case of molecular clips with fragments of 18-crown-6 due to the formation of 1:2 composition complexes.

Key words: molecular clips, benzocrown ethers, strontium, complexation, FAB mass spectrometry.