УДК 678.8 : 547.4 : 66.09

В.В. Клепко, С.В. Рябов, Ю.Ю. Керча,
В.В. Осташко, С.В. Лаптій, О.А. Василькевич, В.І. Слісенко

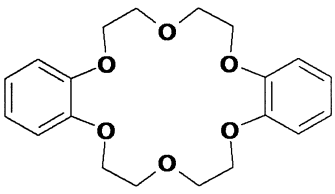
ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ СОЛЕЙ МЕТАЛІВ У РОЗЧИНАХ ЦИКЛОДЕКСТРИНІВ

За допомогою методу квазіпружного розсіяння нейтронів проведено дослідження динаміки і процесів самодифузії в розчинах модифікованого циклодекстрину в ДМФА. Встановлено, що додавання солей важких металів у дані розчини приводить до зменшення коефіцієнта самодифузії, збільшення часу "осілого життя" та коефіцієнта колективної дифузії, що свідчить про утворення комплексів у таких системах. Показано перспективність використання модифікованих циклодекстринів як комплексоутворювачів для йонів важких металів.

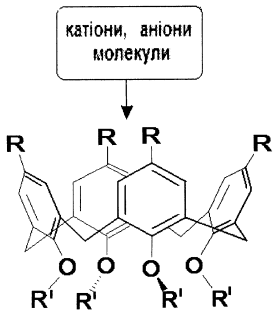
Одним із основних методів очищення води від різних шкідливих і токсичних речовин є використання (на першому етапі очистки) різного типу флокулянтів та комплексантів. Як правило, вони мають синтетичну природу і завдяки їх накопиченню у навколишньому середовищі виникають значні проблеми стосовно їх подальшої утилізації. Цікаві також у цьому плані макроциклічні синтетичні сполуки — каліксарени та краун-етери, типові структурні формули яких представлено нижче, що селективно діють на той чи інший йон металу, але у зв'язку зі значною вартістю їх застосування поки обмежене.

Останнім часом велика увага приділяється системам природного походження, які здатні виконувати функції селективної дії на молекули різного типу та йони, і при цьому, крім відновлення у природі, вони мають ще і біодеградабельні властивості. Одними із найбільш перспективних сполук такого типу є циклодекстрини (ЦД) — олігосахариди природного походження. Так, за останні роки інтерес до використання похідних циклодекстринів як можливих комплексантів для солей важких металів істотно виріс [1]. Циклодекстрини — це циклічні, α-1,4-зв'язані олігомери *D*-глюкопіранози. Найпоширенішими представниками цього класу сполук є циклодекстрини із шістьма (α-ЦД), сімома (β-ЦД) і вісьмома (γ-ЦД) фрагментами глюкози. Структурна формула ЦД представлена нижче.

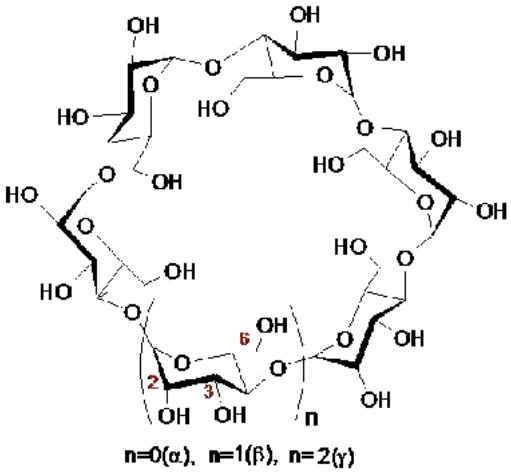
ЦД утворюються при дії на крохмаль ензиму *Bacillus macerans* амілази і, на відміну від синтетичних макроциклів — каліксаренів і краун-етерів, відносяться до природних макроциклів [2]. Молекулу циклодекстрину звичайно зображують у вигляді усіченого конуса: первинні гідроксильні групи (6-OH) розташовані на вузькому вінці, тоді як вторинні гідроксили (2,3-OH) — вздовж його широкого вінця [3].



Краун-етери



Каліксарени



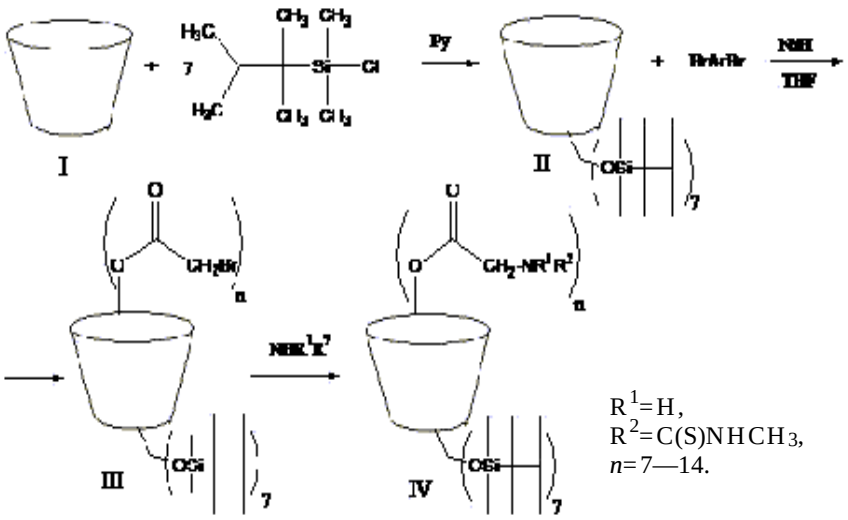
Циклодекстрини

© В.В. Клепко, С.В. Рябов, Ю.Ю. Керча, В.В. Осташко, С.В. Лаптій, О.А. Василькевич, В.І. Слісенко , 2009

Найбільш характерною особливістю циклодекстринів є наявність внутрішньої гідрофобної порожнини [4, 5], що надає їм здатності утворювати комплекси включення типу "гість–господар" з полярними й аполярними молекулами, що визначає їхнє різноманітне застосування [6]. Крім того, наявність асиметричних атомів вуглецю і хіральної порожнини дозволяє застосовувати циклодекстрини як хіральні рецептори, наприклад, для хроматографічного аналізу.

Модифікація циклодекстринів певними функціональними групами приводить до надання їм властивостей штучних ферментів і хіральних селекторів та робить ці молекули також здатними до комплексоутворення з йонами різних металів [7—9], що значно розширює області їхнього застосування. Можливість поліпшення комплексоутворюючих характеристик циклодекстринів шляхом їх хімічної модифікації обумовило інтенсифікацію досліджень у цій області, що відбилося на появі значної кількості публікацій, присвячених комплексам металів з модифікованими циклодекстринами [10]. Однак проблемою залишається селективне зв'язування йонів важких металів, які перебувають у відходах багатьох промислових виробництв, а також у радіоактивних відходах технологічних вод атомної енергетики. Тому метою даної роботи було дослідження комплексоутворюючої здатності модифікованих циклодекстринів до йонів різних металів, у тому числі важких, таких як йони ртуті, кадмію та свинцю.

Синтез модифікованого β-циклодекстрину здійснювали у кілька стадій відповідно до наведеної нижче схеми:



R^1=H,
R^2=C(S)NHCH$_3$,
n=7—14.

Спочатку із вихідного β-циклодекстрину (I) був синтезований кремнійвмісний β-циклодекстрин (II), який на другій стадії обробляли бромоацетилбромідом з одержанням сполуки III. На заключній стадії внаслідок реакції III з метилтіомочевиною було одержано модифікований і по верхньому вінцю β-циклодекстрин (ЦД-IV).

Хімічну будову проміжних сполук та отриманого продукту (ЦД-IV) підтверджували даними елементного аналізу, хромато-мас-спектроскопії та ІЧ-спектроскопії. Доказом того, що пройшла реакція між ОН-групами β-ЦД (I) і кремнійвмісною сполукою (диметил-(2,2'-диметилізобутил)хлорсиланом) була поява сильних смуг поглинання в спектрі модифікованого β-ЦД (II). Симетричні деформаційні коливання груп Si–CH$_3$ характеризуються сильною смугою поглинання з ν=1260 см$^{-1}$, асиметричні — смугою поглинання з ν=1470 см$^{-1}$. Збільшення інтенсивності смуги поглинання ν=1090 см$^{-1}$, яка була присутня і у спектрі β-ЦД, можна зв'язати з накладанням на цю смугу поглинання смуги, що відноситься до валентного коливання Si–O-груп. Спостерігалось також сильне поглинання в області 750—900 см$^{-1}$, що пов'язано з валентними коливаннями груп Si–CH$_3$, C–(CH$_3$)$_2$. Дуплет із частотами 1360 і 1370 см$^{-1}$ характеризував деформаційні коливання групи CH$_3$ фрагментів C–CH–(CH$_3$)$_2$. У результаті обробки β-ЦД із кремнійвмісними фрагментами (II) бромоацетилбромідом у спектрі з'являлись додаткові смуги поглинання, які характеризують коливання етерних груп фрагмента O–CO–CH$_2$Br ($\nu_{C=O}$ = 1770 см$^{-1}$). Відомо, що для сполук, у яких є група CH$_2$-галоген, в області 1150—1300 см$^{-1}$ спостерігається сильна смуга поглинання, що характеризує веєрні коливання CH$_2$-груп. У нашому випадку — це смуга поглинання з ν = 1290 см$^{-1}$, ν_{C-Br} = 550 см$^{-1}$.

При заміні частини ОН-груп β-циклодекстрину (у положенні 6) кремнійвмісними фрагментами смуга з ν_{OH}=3400 см$^{-1}$ звужується і зміщується в низькочастотну область до ν=3340 см$^{-1}$. Це можна пояснити тим, що в β-циклодекстрині, в основному, залишаються незаміщені групи ОН (у положеннях 2 і 3), які утворюють внутрішньомолекулярні водневі зв'язки. Наступна обробка кремнійвмісного

β-ЦД метилтіомочевиною руйнує ці водневі зв'язки і приводить до утворення міжмолекулярних водневих зв'язків різного типу, в тому числі зв'язків типу OH....O=C. Порівняння спектрів показали такі зміни: зменшення інтенсивності смуги поглинання з ν=1290 см$^{-1}$, зсув $\nu_{C=O}$ від 1770 до 1740 см$^{-1}$, який можна пов'язати зі зникненням CH_2–Br-груп і появою фрагмента β-ЦД–$COCH_2NH$–R; смуга поглинання з ν=1640 см$^{-1}$ допускає можливість утворення фрагмента із C=N-групами або ж ця смуга поглинання може бути віднесена до деформаційних коливань солі вторинних амінів.

Для вивчення комплексоутворюючих властивостей модифікованого β-ЦД використовували розчини у диметилформаміді (ДМФА) солей важких металів з однаковим аніоном: $Hg(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$, а також для порівняння сіль міді ($CuSO_4$). Для порівняння комплексоутворюючої здатності використовували також немодифікований циклодекстрин з допоміжним комплексантом — амінопіридином.

Для приготування розчинів застосовували β-циклодекстрин фірми Fluka, який перед проведенням експерименту перекристалізовували з води; комплексоутворювач — 2-амінопіридин (мол. маса 94.12) фірми Merck; $Pb(NO_3)_2$ х.ч. фірми Merck. 2-Амінопіридин (АП) використовували з метою встановлення механізму комлексоутворення у водних розчинах β-циклодекстрину з йонами свинцю, тому що цей гетероароматичний амін здатний, з одного боку, підвищувати pH водних розчинів, а, з іншого боку, цілком імовірно, давати комплекси типу гість–господар з β-циклодекстрином, тим самим втягуючи йони металу в порожнину β-циклодекстрину. pH водного розчину 2-амінопіридину становила 8.54, а система β-циклодекстрин—2-амінопирідин у мольному співвідношенні 1:1 мала pH, рівне 8.60.

Дослідження самодифузії проводили за допомогою методу квазіпружного розсіяння нейтронів [11]. Виміри квазіпружного розсіювання повільних нейтронів проводили з використанням багатодетекторного спектрометра за часом прольоту NURMEN на атомному реакторі ВВР-М ІЯД НАН України, Київ. В експерименті використовувався монохроматичний пучок нейтронів з енергією E_0=12.97 меВ, при цьому довжина хвилі λ дорівнювала 2.512 Å. Спектри нейтронів реєстрували в діапазоні кутів розсіювання θ=9.5—101.3^o й аналізували за допомогою багатоканального часового аналізатора АИ 4096. Невелика (~1 мм) товщина зразків у кюветі дозволяла нехтувати поправками на багаторазове розсіювання, тому що частка розсіяних на досліджуваному зразку нейтронів не перевищувала 20 % від інтенсивності падаючого нейтронного пучка. Всі виміри були проведені при температурі ~18 ^{o}C. Детальний опис методу квазіпружного розсіяння нейтронів представлено в роботі [11].

Слід зазначити, що одержані експериментальні спектри нейтронного розсіяння представляють собою суму вкладів квазіпружного та непружного розсіювання. Оскільки відомо, що наявність у системі низькоенергетичних дифузійних рухів приводить до уширення квазіпружного піка теплових нейтронів ΔE, то при подальшому аналізі нейтронних спектрів нами використовувалась тільки квазіпружна частина нейтронного спектру. В результаті аналізу квазіпружних спектрів були розраховані значення енергетичного уширення квазіпружних піків для всіх досліджених зразків. Залежності ΔE від квадрата переданого імпульсу Q^2, де $Q=(4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$, λ — довжина хвилі нейтронів, θ — кут розсіювання, представлені на рис. 1.

Для інтерпретації залежностей $\Delta E(Q^2)$ використали підхід, що базується на принципі ієрархії часових масштабів дифузійного руху молекул [11—13]. Оскільки результатом взаємодії нейтронів з ядрами часток, що дифундують, є енергетичне

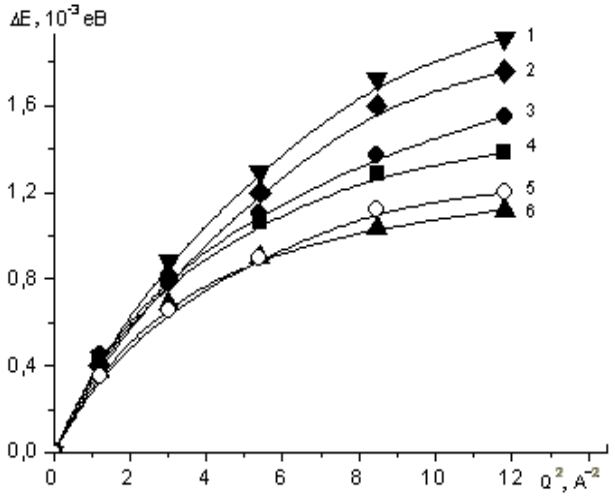


Рис. 1. Залежність енергетичного розширення від квадрата переданого імпульсу для розчинів модифікованого ЦД-IV у ДМФА в присутності солей металів: *1* — ДМФА-ЦД-IV; *2* — ДМФА; *3* — ДМФА-ЦД-IV—$Cd(NO_3)_2$; *4* — ДМФА-ЦД-IV—$Hg(NO_3)_2$; *5* — ДМФА-ЦД-IV—$Pb(NO_3)_2$; *6* — ДМФА-ЦД-IV—$CuSO_4$.

уширення монохроматичної лінії падаючих нейтронів і при розсіюванні змінюється їхній імпульс ($\Delta p = h|Q|$), то зі співвідношення невизначеності випливає необхідність того, щоб область, яка зондує нейтрон, характеризувалася розміром $\Delta x \approx h/\Delta p = 1/|Q|$. Очевидно, якщо підібрати певним чином умови експерименту, то можна спостерігати за дифузійними рухами молекул як на малих, так і на більших відстанях, відповідно до наведеного вище співвідношення.

Вважаючи, що зміщення молекули δx за проміжок часу t^* задається стохастичною формулою Ейнштейна $<\delta x^2> = 6Dt$, а також ототожнюючи Δx і δx, одержуємо: $t^* = 1/6DQ^2$. Змінна (DQ^2) в останньому співвідношенні відповідає часу, що необхідний нейтрону, щоб "відчути" дифузію частки на відстані Δx. Таким чином, для більших значень квадрата переданого імпульсу Q^2 час спостереження за молекулою в КУРН малий і відмічаються головним чином коливальні рухи молекул рідини в складі кластерів (комплексів) або сольватних оболонках макромолекул. При зменшенні Q час спостереження за молекулами збільшується і нейтрони "відчувають" як асимптотичну дифузійну поведінку, так і рухи молекул, пов'язані з їх перескоками з одного положення рівноваги в інше.

Таким чином, відповідно до концепції про ієрархії тимчасових масштабів енергетичне розширення квазіпружного піка може бути представлене у вигляді суми $\Delta E = \Delta E_F + \Delta E_L$, де ΔE_F і ΔE_L — відповідно одночастковий ("френкелівський") і колективний ("лагранжевий") внески в енергетичне розширення квазіпружного піка. При малих значеннях Q^2 ($Q^2 \to 0$) можна визначити загальний коефіцієнт самодифузії D ($D = D_{singl} + D_{coll}$) як $\Delta E(q^2) \cong h(D_{singl} + D_{coll})q^2 = hDq^2$, а при великих значеннях Q^2 можна обрахувати колективний внесок у загальний коефіцієнт самодифузії D_{coll} як $\Delta E(q^2) \cong h/\tau_0 + hD_{coll}q^2$.

Отримані значення коефіцієнтів самодифузії молекул ДМФА в розчинах функціоналізованого β-циклодекстрину (ЦД-IV), що містять різні солі, приведено в табл. 1 та на рис. 2, з яких видно, що коефіцієнт самодифузії ДМФА в безсольовому розчині ЦД-IV дещо більший, ніж в об'ємі, що є свідченням "негативної сольватації" молекул розчинника в присутності цієї сполуки. Введення ж солей важких металів приводить до різкого зменшення коефіцієнта самодифузії ДМФА у розчинах (позитивна сольватація молекул ДМФА), причому для солей з однаковим аніоном більше зменшення спостерігається для "важчого" катіона. Разом з тим, для йонів Cd^{2+} і Hg^{2+} можна відмітити також різке збільшення (більш ніж у 2 рази, рис. 3) колективного вкладу в коефіцієнт самодифузії, що є прямим свідченням значної комплексоутворюючої здатності ЦД-IV до даних йонів. Протилежна картина спостерігається для йонів Pb^{2+}, що, можливо, свідчить про неефективність досліджуваного ЦД-IV щодо селективної взаємодії з йонами свинцю.

Для порівняння селективної здатності цикло-

Т а б л и ц я 1

Дифузійні параметри для розчинів ЦД-IV, що містять різні солі металів

Тип зразка	D	D_{coll}	D_{singl}	D_{coll}/D, %	τ_0, 10^{-12} с
	10^{-9} м$^2\cdot$с$^{-1}$				
ДМФА	2.42	0.37	2.05	15.3	1.42
ДМФА—ЦД-IV	2.72	0.49	2.24	18.0	1.5
ДМФА—ЦД-IV—$CuSO_4$	1.98	0.41	1.57	20.7	1.86
ДМФА—ЦД-IV—$Cd(NO_3)_2$	2.25	0.865	1.385	38.4	1.6
ДМФА—ЦД-IV—$Hg(NO_3)_2$	2.14	0.69	1.45	32.2	1.6
ДМФА—ЦД-IV—$Pb(NO_3)_2$	1.97	0.05	1.92	2.5	1.2

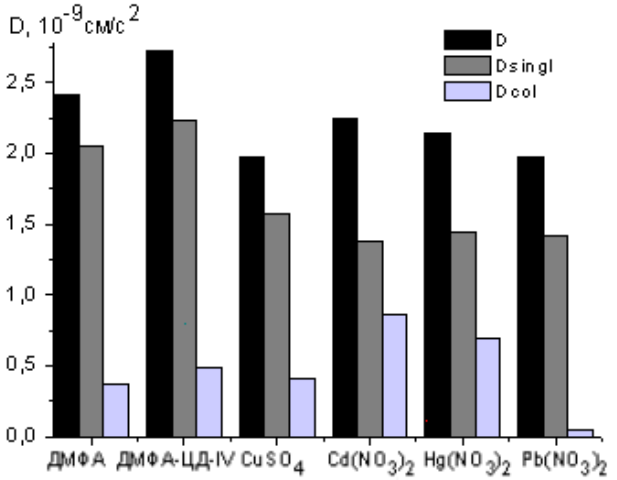


Рис. 2. Коефіцієнт самодифузії ДМФА, колективний та одночастковий вклади в коефіцієнт самодифузії в розчинах ЦД-IV у присутності солей металів.

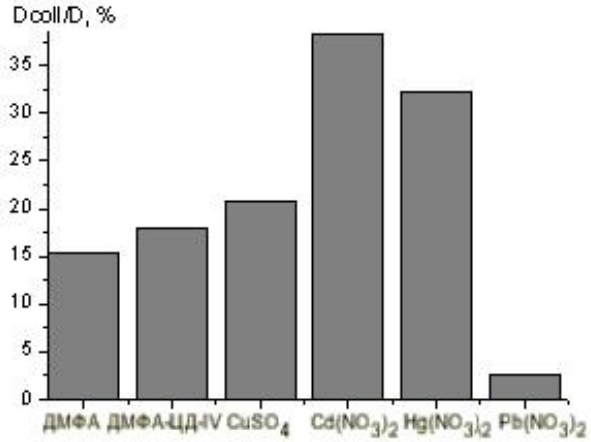


Рис. 3. Вклад колективної складової в коефіцієнт самодифузії ДМФА в розчинах ЦД-IV у присутності солей металів.

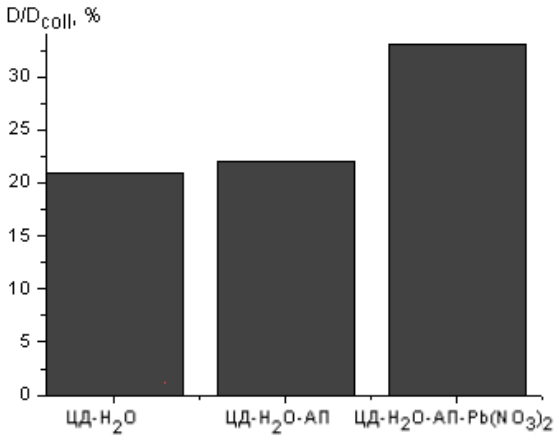


Рис. 4. Вклад колективної складової в коефіцієнт самодифузії води у водних розчинах вихідного ЦД.

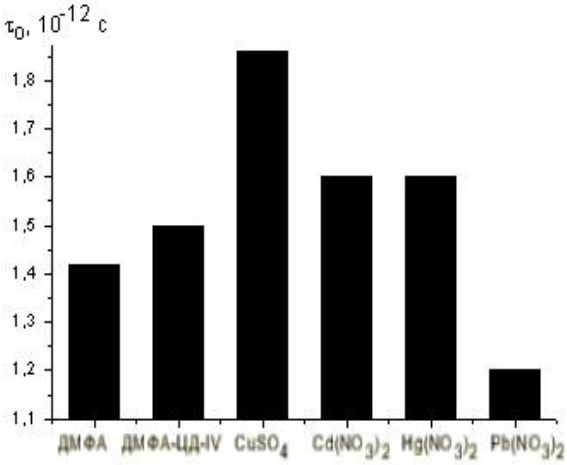


Рис. 5. Час "осілого життя" для розчинів ЦД-IV в ДМФА у присутності солей металів.

декстринів різних типів (вихідного β-ЦД та функціоналізованого ЦД-IV) були розраховані також значення коефіцієнтів самодифузії розчинів $Pb(NO_3)_2$ у водному розчині β-ЦД [14]. Оскільки вихідний β-ЦД має слабку комплексоутворюючу здатність, нами використовувався додатковий комплексант — 2-амінопіридин (АП). Отримані значення коефіцієнтів самодифузії молекул води в розчинах β-циклодекстрину приведено в табл. 2. Як видно з даної таблиці, а також з рис. 4, у присутності додаткового комплексанта нативний ЦД проявляє добрі комплексотвірні властивості до катіонів Pb^{2+} на відміну від модифікованого ЦД. Однак у даному випадку, як показує аналіз, комплексоутворююча здатність до йонів Pb^{2+} збільшується за рахунок введення додаткового компонента — амінопіридина.

Подальший аналіз результатів процесів самодифузії показав, що використання іншого аніону — SO_4^{2-} (сіль $CuSO_4$) теж може суттєво впливати на динаміку молекул у розчинах ЦД, а отже, і на селективну здатність до комплексоутворення модифікованих ЦД. Як видно з табл. 1 та рис. 2, коефіцієнт самодифузії ДМФА в розчинах ЦД з $CuSO_4$ різко зменшується, що є свідченням позитивної гідратації йонів Cu^{2+} та SO_4^{2-} у розчинах ДМФА, що підтверджують представлені на рис. 5 результати для часу „осілого життя" молекул, що приймають участь у процесі самодифузії. Разом з тим, як видно із рис. 3, вклад колективної складової у коефіцієнт самодифузії в даному випадку незначний, що є свідченням малої комплексоутворюючої здатності модифікованих ЦД до йонів Cu^{2+}.

Таким чином, проведені дослід-

Таблиця 2

Дифузійні параметри для водних розчинів вихідного ЦД

Зразок	D	D_L	D_F	D_L/D_F, %	τ_0, 10^{-12} с	L, Å
	10^{-9} м^2·с$^{-1}$					
ЦД—H_2O	1.52	0.31	1.21	21	2.8	1.6
ЦД—H_2O—АП	1.95	0.42	1.53	22	2.6	1.8
ЦД—H_2O—АП—$Pb(NO_3)_2$	1.65	0.53	1.12	33	3.2	1.8

женння динаміки молекул циклодекстринів у розчинах ДМФА показали, що модифіковані ЦД при певних умовах можуть бути ефективними комплексоутворюючими агентами щодо ряду йонів металів. Встановлено, що хімічна модифікація вихідних ЦД дозволяє регулювати їх селективну здатність до взаємодії з йонами важких металів. Показано, що за рахунок введення різного типу допоміжних компонентів, наприклад амінопіридину, можна суттєво змінювати властивості розчинів циклодекстринів і таким чином регулювати їх комплексотвірні характеристики до йонів різного типу.

Автори В.В. Клепко, С.В. Рябов, Ю.Ю. Керча висловлюють подяку УНТЦ (проект № 3643) за підтримку цієї роботи.

РЕЗЮМЕ. С помощью метода квазиупругого рассеяния нейтронов проведены исследования динамики и процессов самодиффузии в растворах модифицированного циклодекстрина в ДМФА. Установлено, что добавление солей тяжелых металлов в данные растворы приводит к уменьшению коэффициента самодиффузии, увеличению времени „оседлой жизни" молекул и коэффициента коллективной диффузии, что свидетельствует о комплексообразовании в таких системах. Показана перспективность использования модифицированных циклодекстринов в качестве комплексообразователей для ионов тяжелых металлов.

SUMMARY. Dynamics properties and self-diffusion of the solution of the modified cyclodextrin in DMFA were studied using quasi-elastic neutron scattering. The data analysis was shown that the addition of heavy metal salts to the solutions results in decrease of self-diffusion coefficient and increase of residence time collective part in self-diffusion coefficients that can denote on complexes forming in such systems. The results obtained showed the potential ability of modified cyclodextrins as chelating agents for the heavy metal ions.

1. *Atwood L., Davies J.E., MacNicol D.D., Vogtle F.* Comprehensive Supramolecular Chemistry. -Pergamon: Oxford, 1996. -Vol. 3.
2. *Rizzarelli E., Vecchio F.* // Coordination Chem. Rev. -1999. -**188**. -P. 343—347.
3. *Maccarrone G., Rizzarelli E., Vecchio G.* // Polyhedron. -2002. -**21**. -P. 1531—1538.
4. *Wenz G.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. -1994. -**33**. -P. 803—821.
5. *Szejtli J.* // J. Mater. Chem. -1997. -**7**. -P. 575—583.
6. *Corradini R., Dossena A., Galaverna G. et al.* // J. Org. Chem. -1997. -**62**. -P. 6283—6288.
7. *Rezas M., Breslow R.* // Tetrahedron Lett. -1997. -**38**. -P. 5763—5767.
8. *Heck R., Marsura A.* // Ibid. -2003. -**44**. -P. 1533—1536.
9. *Cucinotta V., D'Alessandro F., Impllizzeri G. et al.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. -1996. -**2**. -P. 1785—1789.
10. *Matsumoto K., Noguchi Y., Yoshida N.* // Inorg. Chim. Acta. -1998. -**272**. -P. 162—167.
11. *Булавін Л.А., Кармазіна Т.В., Клепко В.В., Слісенко В.І.* Нейтронна спектроскопія конденсованих середовищ. -Київ: Академперіодика, 2005.
12. *Булавин Д.Ф., Василькевич Ф.Ф., Дорош А.К. и др.* // Укр. физ. журн. -1986. -**31**, № 11. -С. 1703—1707.
13. *Булавін Л.А., Клепко В.В., Стрельченко М.Б.* // Доп. НАН України. -1997. -№ 10. -С. 94—98.
14. *Klepko V., Ryabov S., Kercha Yu. et al.* // J. Mol. Liquid. -2005. -**120**. -P. 67—69.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ
Інститут ядерних досліджень НАН України, Київ

Надійшла 03.12.2008

УДК 678.7-13:620.168:546.57

О.В. Гресь, Є.В. Лебедєв, Д.О. Климчук, В.Ф. Матюшов, С.В. Головань

КОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ АКРИЛАТНИХ КОПОЛІМЕРІВ І ЧАСТИНОК СРІБЛА

Отримано композити на основі кополімерів, де одним із комономерів є акрилатний мономер, і частинок срібла різних форм та розмірів. Досліджено процес формування частинок срібла в бінарних системах, де одним із компонентів є система аргентум метакрилат—N,N-диметиламіноетилметакрилат у мольному співвідношенні 1:1; іншим компонентом виступає олігоуретанакрилат або ціаноетилметакрилат, або N-вінілпіролідон з різними масовими співвідношеннями складових бінарної системи. Показано, що кополімери характеризуються вузьким температурним інтервалом склування ΔT_{c1} та ΔT_{c2}; введення до системи еластомера (олі-

© О.В. Гресь, Є.В. Лебедєв, Д.О. Климчук, В.Ф. Матюшов, С.В. Головань , 2009