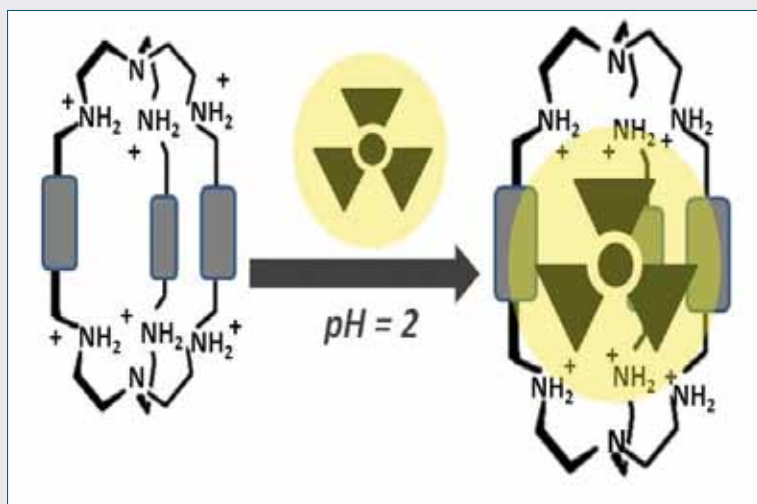




Greta Bergamaschi  
Dipartimento di Chimica  
Università di Pavia  
greta.bergamaschi@unipv.it

## TRAPPOLA PER $^{99}\text{TcO}_4^-$ IN ACQUA

$^{99}\text{TcO}_4^-$  è un inquinante radioattivo ubiquitario particolarmente pericoloso. L'alta affinità mostrata dal criptando  $1\text{H}_6^{6+}$  nei confronti di questo anione apre nuove prospettive nello sviluppo di materiali per l'estrazione e il recupero del  $^{99}\text{TcO}_4^-$  da soluzioni acquose contaminate.

La realizzazione di recettori molecolari e materiali in grado di riconoscere ed estrarre selettivamente il  $\text{TcO}_4^-$  in condizioni reali rappresenta un'importante sfida nell'ambito del riconoscimento molecolare [1]. La fonte più significativa di  $^{99}\text{Tc}$  è il ciclo del combustibile nucleare, dove il radionuclide si trova nella forma di osso-anione  $^{99}\text{TcO}_4^-$  [2]. In particolare il  $^{99}\text{Tc}$ , debole emettitore  $\beta$ , deriva dai prodotti di fissione dell'uranio dei reattori nucleari e costituisce il 6% del prodotto totale di fissione [3]. A causa del tempo di vita molto lungo, il  $^{99}\text{Tc}$  ( $E_{\text{max}}=293$  keV,  $t_{1/2}=2,1 \times 10^5$  anni), insieme al  $^{129}\text{I}$  ( $E_{\text{max}}=194$  keV,  $t_{1/2}=15,7 \times 10^6$  anni), persiste per milioni di anni nelle scorie nucleari come inquinante radioattivo. L'elevata solubilità in acqua ( $11,3 \text{ mol L}^{-1}$  per il sale di sodio,  $20^\circ\text{C}$ ) e la buona mobilità rendono il pertecnetato un inquinante ubiquitario pericoloso, che può penetrare facilmente nella falda acquifera entrando nella catena alimentare [4]. Di conseguenza, la sintesi di recettori che permettano di determinare ed estrarre selettivamente il pertecnetato da scarti radioattivi e da campioni ambientali reali è di grande interesse.

I radioisotopi  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  e  $^{188}\text{Re}$  sono inoltre usati come agenti diagnostici nella medicina nucleare. Per l'uso clinico, tecnezio e renio sono preparati dai generatori  $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$  e  $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$ ; la produzione avviene direttamente in ambulatorio medico prima dell'impiego. In entrambi i casi, i radionuclidi si trovano in forma di osso-anione ( $^{188}\text{ReO}_4^-$  e  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$ ) e vengono eluiti dal generatore in soluzione sterile e iso-

tonica. Le soluzioni sono iniettate come tali, oppure sono sottoposte a pre-concentrazione e utilizzate per la preparazione di radiofarmaci. Le grandi dimensioni e la bassa densità di carica dei due anioni costituiscono un limite per la progettazione di recettori molecolari e rendono il riconoscimento selettivo in soluzione acquosa difficile da attuare. Rispetto ad altri osso-anioni inorganici, il contributo entalpico in gioco nel processo di riconoscimento è infatti molto scarso. I materiali e i metodi usati sino ad oggi per la separazione e l'estrazione di  $\text{ReO}_4^-$  e  $\text{TcO}_4^-$ , manifestano scarsa selettività e spesso richiedono l'impiego di solventi dannosi per l'ambiente [2].

L'efficienza nel riconoscimento di  $\text{ReO}_4^-$  e  $\text{TcO}_4^-$  può essere ottimizzata usando recettori criptandi macrobicyclici [5]. I criptandi hanno infatti il vantaggio di presentare una struttura preorganizzata e di generare una cavità le cui dimensioni possono essere ottimizzate in base ai requisiti dell'anione d'interesse. Come riportato in letteratura, i criptandi poliamminici, nella forma protonata, presentano una buona affinità per il perrenato [6]. I gruppi ammonio presenti nella cavità generano un campo elettrostatico convergente sull'anione e cooperano nell'interazione, formando legami a idrogeno multipli. La selettività dipende dalla complementarità geometrica tra l'anione e la cavità del recettore.

Il nostro gruppo di ricerca si è occupato di studiare l'interazione e la selettività di diversi recettori macrobicyclici nei confronti di  $\text{ReO}_4^-$  e  $\text{TcO}_4^-$ , al fine di progettare un nuovo materiale per la determinazione, l'estra-

| $\text{TcO}_4^-$                                   | $\text{ReO}_4^-$                                   |
|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| $r = 252 \text{ pm}$                               | $r = 260 \text{ pm}$                               |
| $\text{pKa} (\text{HTcO}_4) = 0.033$               | $\text{pKa} (\text{HReO}_4) = -0.28$               |
| $E^0 \text{TcO}_4^-/\text{TcO}_2 = 0.74 \text{ V}$ | $E^0 \text{ReO}_4^-/\text{ReO}_2 = 0.51 \text{ V}$ |
| $\Delta G_{\text{hydr}} = -251 \text{ kJmol}^{-1}$ | $\Delta G_{\text{hydr}} = -330 \text{ kJmol}^{-1}$ |

Tab. 1 - Caratteristiche chimico-fisiche di  $\text{ReO}_4^-$  e  $\text{TcO}_4^-$  [7]

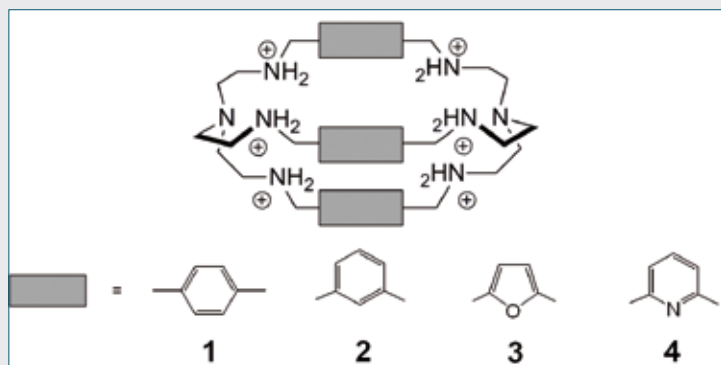


Fig. 1 - Criptati 1-4

| $\log K_{11}$             | 1       | 2       | 3   | 4   |
|---------------------------|---------|---------|-----|-----|
| Potenziometria            | 5.4(2)  | 3.5(1)  | < 2 | < 2 |
| $^1\text{H-NMR}$ (pH=2.0) | >5      | 3.4(1)  | < 2 | < 2 |
| ITC (pH=2.0)              | 5.17(1) | 3.29(1) | < 2 | < 2 |

Tab. 2 - Costanti di associazione determinate per i recettori 1-4 determinate in soluzione acquosa 0,1 M  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Na}$

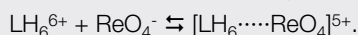
zione e il recupero dei due osso-anioni da soluzioni acquose.

Poiché  $\text{ReO}_4^-$  e  $\text{TcO}_4^-$  hanno caratteristiche chimico-fisiche molto simili (Tab. 1), il  $\text{ReO}_4^-$  è spesso utilizzato come modello, poiché disponibile commercialmente come isotopo stabile non radioattivo [7].

Abbiamo deciso quindi di studiare le capacità leganti di diversi sistemi macrobiodiclici in soluzione acquosa partendo dal perrenato. Questi recettori sono caratterizzati da due subunità tetramminiche tripodali (tren) legate covalentemente tramite spaziatori di diversa lunghezza e natura (Fig. 1); modificando lo spaziatore è possibile modulare la cavità del recettore e la selettività per gli anioni.

Le proprietà leganti dei recettori **1-4** sono state studiate in soluzione acquosa 0,1 M in  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Na}$  tramite titolazioni potenziometriche,  $^1\text{H-NMR}$  e calorimetria isoterma di titolazione (ITC) [8]. Come elettrolita di supporto è stato usato il triflato di sodio, per le sue grandi dimensioni e scarsa competitività rispetto agli anioni studiati. In Tab. 2 vengono riportate le costanti di affinità con il  $\text{ReO}_4^-$  ottenute per tutti i recettori studiati.

I risultati ottenuti evidenziano che tutti i criptandi nella forma esaprotonata (presente a pH=2) formano con il perrenato addotti con stechiometria anione:recettore 1:1, in accordo con l'equilibrio:



Dal confronto delle costanti di affinità, determinate con tecniche differenti, emerge che l'affinità per il perrenato decresce lungo la serie

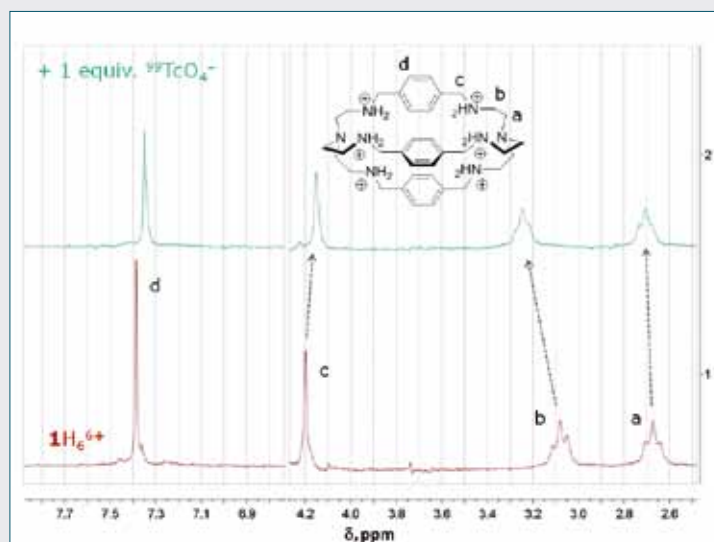


Fig. 2 - Spettri  $^1\text{H-NMR}$  ottenuti per titolazione di una soluzione di recettore  $1\text{H}_6^{6+}$  con  $\text{NH}_4^{99}\text{TcO}_4^-$  (in  $\text{D}_2\text{O}$  a pH = 2.0, 0,1 M  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Na}$ )

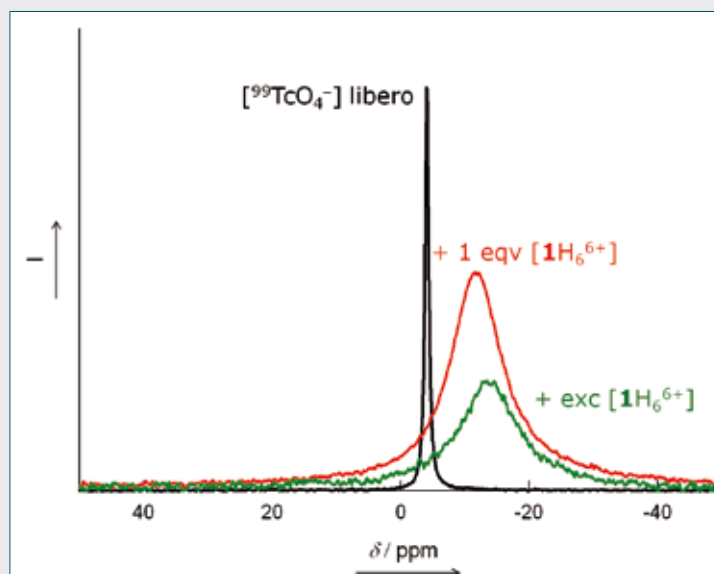


Fig. 3 - Spettri  $^{99}\text{Tc-NMR}$  ottenuti su una soluzione di  $\text{NH}_4^{99}\text{TcO}_4$  dopo aggiunta di differenti aliquote di  $1\text{H}_6^{6+}$  (in  $\text{D}_2\text{O}$  a pH = 2.0, 0,1 M  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Na}$ )

$1\text{H}_6^{6+} \gg 2\text{H}_6^{6+} \gg 3\text{H}_6^{6+} \sim 4\text{H}_6^{6+}$ . L'elevata affinità per il perrenato del macrobiodiciclo **1**, caratterizzato da spaziatori 1,4-dimetilbenzenici, è attribuibile a un effetto di complementarità geometrica tra l'anione e la cavità recettoriale. Abbiamo quindi proseguito gli studi testando l'affinità del recettore  $1\text{H}_6^{6+}$  nei confronti del  $^{99}\text{TcO}_4^-$  [9]. L'interazione con l'anione d'interesse è stata studiata in soluzione acquosa di  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Na}$  0,1 M a pH=2 tramite titolazioni  $^1\text{H-NMR}$  e  $^{99}\text{Tc-NMR}$  e ITC. L'aggiunta di pertecnetato a una soluzione di recettore **1** in  $\text{D}_2\text{O}$  promuove lo spostamento a campi bassi dei protoni metilenici dell'unità tren, e in particolare dei protoni  $\text{H}_b$ , dovuto ad un effetto di polarizzazione dei legami CH metilenici a seguito della formazione di forti legami a idrogeno anione-recettore. Il parziale spostamento a campi alti dei protoni del frammento *p*-xillico e dei metili adiacenti ( $\text{H}_c$  e  $\text{H}_d$ ) può essere attribuito ad un effetto di schermo della carica negativa dell'anione (Fig. 2).

# CHIMICA & SISTEMI BIOLOGICI

| Anione                | $\log K_{11}^{\text{NMR}}$ | $\log K_{11}^{\text{ITC}}$ | $\Delta H^\circ$ ,<br>[kcal/mol] | $T\Delta S^\circ$ ,<br>[kcal/mol] |
|-----------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| $^{99}\text{TcO}_4^-$ | > 5                        | 5.50(1)                    | -11.0(1)                         | -3.35                             |
| $\text{ReO}_4^-$      | > 5                        | 5.17(1)                    | -10.2(1)                         | -3.06                             |
| $\text{ClO}_4^-$      | 4.0(1)                     | 3.91(1)                    | -8.34(1)                         | -2.91                             |
| $\text{NO}_3^-$       | 3.4(1)                     | 3.41(1)                    | -3.36(1)                         | +1.36                             |
| $\text{Cl}^-$         | < 2                        | 2.25(1)                    | -1.38(1)                         | +1.76                             |
| $\text{Br}^-$         | †                          | 2.24(1)                    | -4.45(1)                         | -1.33                             |
| $\text{I}^-$          | †                          | 2.78(1)                    | -6.32(1)                         | -2.45                             |

Tab. 3 - Costanti di associazione e parametri termodinamici determinati per il recettore  $1\text{H}_6^{6+}$  con diversi anioni in (0,1 M  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Na}$  a pH=2). In parentesi le deviazioni standard

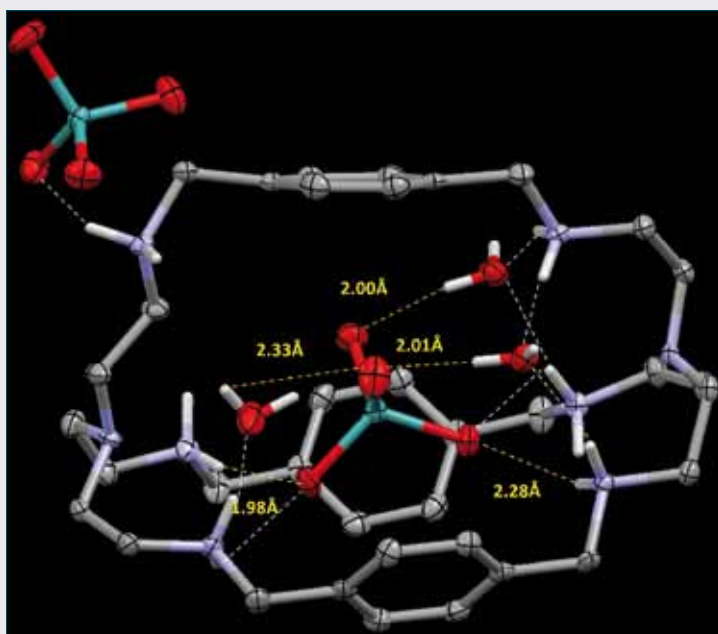


Fig. 4 - Struttura a raggi X di  $[1\text{H}_6(\text{TcO}_4)](\text{TcO}_4)(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4 \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$ . Per chiarezza nella struttura appaiono solo gli anioni  $\text{TcO}_4^-$  e le molecole di acqua coinvolte nell'interazione con il recettore

Grazie all'alta sensibilità del nucleo  $^{99}\text{Tc}$  ( $I=9/2$ ), l'interazione del recettore con il pertecnetato può essere studiata anche grazie esperimenti  $^{99}\text{Tc}$ -NMR.  $^{99}\text{TcO}_4^-$  è infatti caratterizzato da un segnale spettrale molto stretto ( $\Delta\nu_{1/2}=2,7$  Hz), risultato di un campo elettrico cubico. La larghezza del segnale è collegata alla simmetria della distribuzione elettronica intorno al nucleo. In particolare, maggiore è l'asimmetria, minore sarà il tempo di rilassamento  $T_1$  e maggiore l'allargamento del segnale NMR. In seguito all'aggiunta di 1 eq di recettore  $1\text{H}_6^{6+}$  il segnale del  $^{99}\text{TcO}_4^-$  si allarga e si sposta a campi alti. Entrambi gli effetti sono dovuti alla formazione di forti legami a idrogeno tra l'anione e la cavità del recettore, che perturbano la simmetria della nuvola elettronica del nucleo  $^{99}\text{Tc}$  (Fig. 3).

La Tab. 3 riassume le costanti di affinità per il recettore  $1\text{H}_6^{6+}$  ottenute tramite tecniche ITC e  $^1\text{H}$ -NMR con il  $^{99}\text{TcO}_4^-$ , il  $\text{ReO}_4^-$  e altri possibili anioni competitori presenti in campioni reali.

I risultati sperimentali dimostrano che il recettore  $1\text{H}_6^{6+}$  non è solo il più affine ma è anche il più selettivo nei confronti del  $\text{TcO}_4^-$ , che si trova al primo posto nella scala di selettività:

$^{99}\text{TcO}_4^- > \text{ReO}_4^- > \text{ClO}_4^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ .

I parametri termodinamici hanno permesso di approfondire la natura dell'interazione anione-recettore. Per gli osso-anioni l'interazione è governata da un termine entalpico molto favorevole, spiegabile con la formazione di legami a idrogeno multipli tra anione e recettore. L'entalpia in gioco nel processo è parzialmente controbilanciata da un termine entropico negativo.

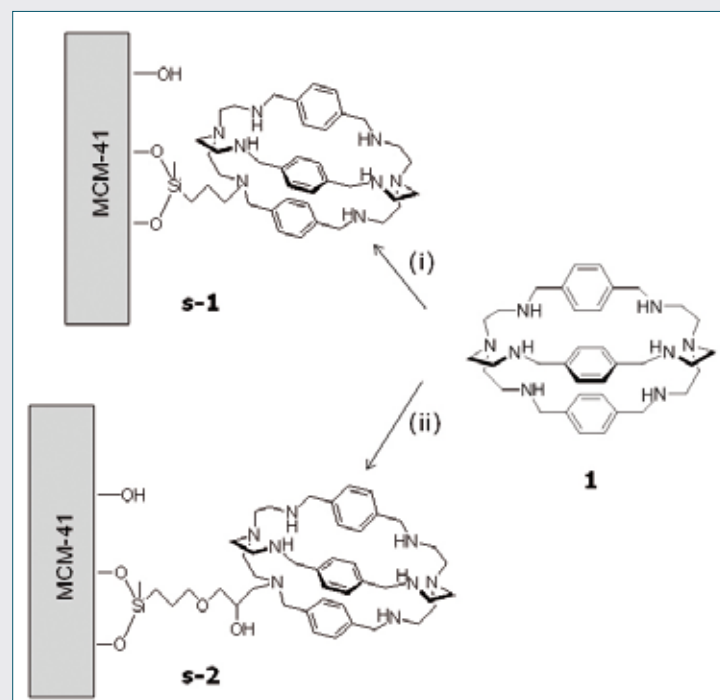
Questo comportamento è spiegabile ipotizzando la formazione di un complesso di inclusione ad alta organizzazione in cui l'anione è incluso nella cavità del recettore.

Questa ipotesi è stata confermata dalla struttura a raggi X del complesso (Fig. 4). Nella struttura sono presenti due differenti anioni  $\text{TcO}_4^-$ : uno incluso nella cavità e uno esterno. Entrambi gli anioni interagiscono con le ammine protonate del recettore **1** tramite legami a idrogeno. L'anione incapsulato si trova al centro della cavità e forma con i gruppi ammonio del recettore sia legami a idrogeno diretti sia mediati da molecole d'acqua.

La selettività del recettore  $1\text{H}_6^{6+}$  per il  $^{99}\text{TcO}_4^-$  in soluzione acquosa è attribuibile ad un contributo termodinamico favorevole, dovuto alla minore energia di idratazione che caratterizza l'osso-anione, nonché ad una stretta complementarità geometrica tra l'anione e la cavità del recettore.

È da notare che il recettore  $1\text{H}_6^{6+}$  mostra la costante di affinità più alta nei confronti del  $^{99}\text{TcO}_4^-$  finora riportata in letteratura.

Con l'obiettivo di realizzare un nuovo materiale per la determinazione, l'estrazione e il recupero del  $^{99}\text{TcO}_4^-$  in soluzione acquosa, l'azacriptando **1** è stato ancorato su silice mesoporosa MCM-41 [10].



Schema 1 - Preparazione dei materiali modificati s-1 [(i): MCM-41 modificata con 3-cloropropiltriethossilano] e s-2 [(ii): MCM-41 modificata con 3-glicidossipropiltrimethossilano]

La silice è stata prima modificata tramite la reazione con un precursore organico (Schema 1: 3-cloropropiltrimetossisilano, metodo i, e glicidossipropiltrieterossisilano, metodo ii).

La silice modificata è stata poi successivamente fatta reagire con il criptando **1**. Il materiale ottenuto è stato caratterizzato mediante analisi elementare (CHN), analisi SEM accoppiata a microanalisi a raggi X (SEM-EDS) e  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR.

La capacità del materiale è stata testata su campioni sintetici di  $\text{ReO}_4^-$ , costruendo le isoterme di assorbimento in soluzione acquosa ( $\text{pH}=2$   $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Na}$  0,1 M). È interessante notare che il materiale ottenuto è in grado di assorbire il  $\text{ReO}_4^-$  in soluzione acquosa, e che l'osso-anione è trattenuto dalla fase solida anche in presenza di cloruro a concentrazione 0,1 M. Questo risultato è molto promettente in vista dell'applicazione del materiale su campioni reali. L'applicazione del materiale al pertecnetato e studi con supporti alternativi alla silice sono in fase di studio.

### Bibliografia

- [1] a) J.L. Sessler, P.A. Gale, W.S. Cho, in *Anion Receptor Chemistry*, Royal Society of Chemistry 2006; b) K. Bowman-James, A. Bianchi, E. Garcia-Espana, in *Anion Coordination Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2012.
- [2] E.A. Katayev, G.V. Kolesnikov, J.L. Sessler, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1572.
- [3] N.N. Popova *et al.*, *Russ. Chem. Rev.*, 2003, **72**, 101.
- [4] R. Colton, in *The Chemistry of Rhenium and Technetium*, 1<sup>st</sup> Ed., Wiley Interscience Publishers, New York, 1965.
- [5] V. Amendola *et al.*, *Coord. Chem. Rev.*, 2006, **250**(11-12), 1451; V. Amendola *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**(1), 147.
- [6] S.O. Kang *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 3980.
- [7] *Handbook of Chemistry and Physics*, D.R. Lide, H.P.R. Frederikse (Eds.), CRC Press, 1997, [www.iupac.org/publications/pac/pdf/1969/pdf/2002x0133.pdf](http://www.iupac.org/publications/pac/pdf/1969/pdf/2002x0133.pdf).
- [8] V. Amendola *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012, 3410.
- [9] V. Amendola *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 1; highlighted by *Nature Chemistry*, 2012, **4**, 772, doi: 10.1038/nchem.1472.
- [10] V. Amendola *et al.*, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 6227.

## ABSTRACT

### $^{99}\text{TcO}_4^-$ Trapping in Water

Unprecedented affinity for  $^{99}\text{TcO}_4^-$  in water was obtained with receptor **1H<sub>6</sub><sup>6+</sup>**. The encapsulation of the anion in the receptor's cavity was pointed out by the crystal structure of the complex. The strong H-bonding interactions involving the caged anion in the crystal are consistent with the large binding constant observed in solution. These results open new perspectives for the development for tailored solid phases for the extraction of hazardous anions from contaminated aqueous solutions.

## La Società Chimica Italiana su Internet

Sito web della Sci: [www.soc.chim.it](http://www.soc.chim.it)

È anche attiva una mailing list all'indirizzo: [SCI-list@list.cineca.it](mailto:SCI-list@list.cineca.it)

Blog della Sci: <http://ilblogdellasci.wordpress.com>

Gruppo Giovani: [www.scigiovani.it](http://www.scigiovani.it)

### Sezioni

Abruzzo: [www.sciab.unich.it/index.html](http://www.sciab.unich.it/index.html)  
 Basilicata: [www.soc.chim.it/it/sezioni/basilicata/home](http://www.soc.chim.it/it/sezioni/basilicata/home)  
 Calabria: [www.soc.chim.it/it/sezioni/calabria/home](http://www.soc.chim.it/it/sezioni/calabria/home)  
 Campania: [www.scicampania.unina.it/index.htm](http://www.scicampania.unina.it/index.htm)  
 Emilia Romagna: [www.soc.chim.it/it/sezioni/emiliariomagna/home](http://www.soc.chim.it/it/sezioni/emiliariomagna/home)  
 Friuli Venezia Giulia: [www.dschi.univts.it/scifvg/](http://www.dschi.univts.it/scifvg/)  
 Lazio: [www.soc.chim.it/it/sezioni/lazio/home](http://www.soc.chim.it/it/sezioni/lazio/home)  
 Liguria: [www.chimica.unige.it/sci/](http://www.chimica.unige.it/sci/)  
 Lombardia: [http://users.unimi.it/sci\\_lombardia](http://users.unimi.it/sci_lombardia)  
 Marche: [www.soc.chim.it/it/sezioni/marche/home](http://www.soc.chim.it/it/sezioni/marche/home)  
 Piemonte Valle d'Aosta: [www.sci.unito.it/](http://www.sci.unito.it/)  
 Puglia: [www.scipuglia.uniba.it/](http://www.scipuglia.uniba.it/)  
 Sardegna: [www.soc.chim.it/it/sezioni/sardegna/home](http://www.soc.chim.it/it/sezioni/sardegna/home)  
 Sicilia: [www.soc.chim.it/it/sezioni/sicilia/home](http://www.soc.chim.it/it/sezioni/sicilia/home)  
 Toscana: [www.soc.chim.it/it/sezioni/toscana/home](http://www.soc.chim.it/it/sezioni/toscana/home)  
 Umbria: [www.chm.unipg.it/chimngen/sci\\_umbria.htm](http://www.chm.unipg.it/chimngen/sci_umbria.htm)  
 Veneto: [www.chimica.unipd.it/gdc/sciveneto.html](http://www.chimica.unipd.it/gdc/sciveneto.html)

### Divisioni

Chimica Ambientale e dei Beni Culturali: [www.socchimadabc.it/](http://www.socchimadabc.it/)  
 Chimica Analitica: [www.soc.chim.it/it/divisioni/analitica/home](http://www.soc.chim.it/it/divisioni/analitica/home)  
 Chimica Farmaceutica: [www.soc.chim.it/it/divisioni/farmaceutica/home](http://www.soc.chim.it/it/divisioni/farmaceutica/home)  
 Chimica Fisica: [www.soc.chim.it/it/divisioni/fisica/home](http://www.soc.chim.it/it/divisioni/fisica/home)  
 Chimica Industriale: [www.chimind.it/](http://www.chimind.it/)  
 Chimica Inorganica: <http://dc1.mfn.unipmn.it/>  
 Chimica Organica: [www.soc.chim.it/it/divisioni/organica/home](http://www.soc.chim.it/it/divisioni/organica/home)  
 Chimica dei Sistemi Biologici: [www.soc.chim.it/it/divisioni/sisbio/home](http://www.soc.chim.it/it/divisioni/sisbio/home)  
 Didattica Chimica: [www.soc.chim.it/it/divisioni/didattica/home](http://www.soc.chim.it/it/divisioni/didattica/home)  
 Elettrochimica: [www.soc.chim.it/it/divisioni/elettrochimica/home](http://www.soc.chim.it/it/divisioni/elettrochimica/home)  
 Spettrometria di Massa: [www.soc.chim.it/it/divisioni/sdmassa/home](http://www.soc.chim.it/it/divisioni/sdmassa/home)  
 Chimica Teorica e Computazionale: [www.soc.chim.it/it/divisioni/teocomp/home](http://www.soc.chim.it/it/divisioni/teocomp/home)

### Gruppi interdivisionali

Catalisi: <http://gic.istm.cnr.it/>  
 Chimica dei Carboidrati: <http://www.gicc.farm.unipi.it>  
 Scienza e Tecnologia degli Aerosol: [www.socchimadabc.it/](http://www.socchimadabc.it/)  
 Spettroscopie Raman ed effetti ottici non lineari:  
 Fotochimica: <http://ww2.unime.it/gif/GIF/Home.html>  
 Radiochimica: <http://www.lasa.mi.infn.it>  
 Sicurezza in Ambiente Chimico: [www.gisac.it](http://www.gisac.it)  
 Scienza delle Separazioni: [www.scisep.it](http://www.scisep.it)  
 Green Chemistry - Chimica Sostenibile: <http://www-2.unipv.it/photochem/greenchemistry>