

ЭКСТРАКЦИОННЫЕ И МЕМБРАННО-ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА 8-(1-О,О-ДИАМИЛФОСФОРИЛ-3,5-ДИОКСАПЕНТАН)ХИНОЛИНА

© 2021 г. Н. В. Давлетшина^{а,*}, А. Р. Хабибуллина^а, А. З. Гайнуллин^б, Р. Р. Давлетшин^а,
Е. В. Осипова^а, Р. А. Черкасов^а

^а Казанский федеральный университет, ул. Кремлевская 18, Казань, 420008 Россия

^б Федеральный центр токсикологической, радиационной и биологической безопасности, Казань, 420075 Россия

*e-mail: kurnosova.nataliya@yandex.ru

Поступило в Редакцию 9 октября 2020 г.

После доработки 9 октября 2020 г.

Принято к печати 20 октября 2020 г.

Изучены мембранно-транспортные свойства вновь синтезированного фосфоразотсодержащего переносчика – 8-(1-диамилфосфорил-3,5-диоксапентан)хинолина, и произведена оценка взаимосвязи между величиной потока переноса субстратов и структурными особенностями переносчика с привлечением метода ИК спектроскопии.

Ключевые слова: фосфорорганический экстрагент, мембранный транспорт, ИК спектроскопия

DOI: 10.31857/S0044460X2101011X

В ряду мембранных и жидкостных экстрагентов субстратов природного и техногенного происхождения особого внимания удостоились в последние годы аминоксфорильные соединения фосфонатной и фосфиноксидной структуры (АФС). Сочетание широко распространенных в используемых экстрагентах фосфорильных и аминных функциональных групп не просто суммирует координирующие свойства этих фрагментов, но придает таким экстракционным реагентам специфические свойства – высокую эффективность и селективность по отношению к металло- и кислотным субстратам [1]. Наряду с наиболее распространенными среди этого типа экстрагентов – аминоксфонатов и фосфиноксидов [2–5], интерес вызывают и другие фосфоразотные реагенты, в которых центры координации (фосфорильная и аминные группы) разделены двумя (β -АФС) [6] или тремя (γ -АФС) метиленовыми звеньями [7]. Кроме того, синтезированы и изучены экстракционные свойства реагентов с двумя и четырьмя аминоксфорильными группировками, такие как ациклические аналоги краун-эфиров – фосфорилированные диаминоподанды [8, 9]. Недавно мы разработали

метод синтеза и изучили кристаллическую структуру представителя нового типа фосфоразотных экстрагентов – 8-(1-О,О-диамилфосфорил-3,5-диоксапентан)хинолина **1** (схема 1) [9]; результаты исследования мембранного транспорта ряда металлов этим переносчиком мы приводим в настоящей работе.

Процесс трансмембранного переноса осуществлялся с использованием жидких поддерживаемых мембран, импрегнированных растворами переносчика. В качестве мембранного растворителя был использован малорастворимый в воде полярный 1,2-дихлорбензол [10]. Результаты экспериментов представлены в табл. 1.

Благодаря своей растворимости в мембранной фазе, некоторые субстраты способны переходить

Схема 1.

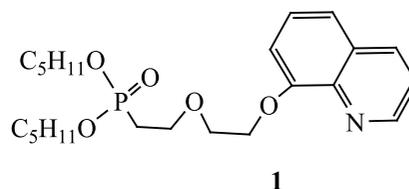


Таблица 1. Потоки трансмембранного переноса ионов металлов, индуцированного переносчиком **1** (J_i) и транспорта металлов в отсутствие переносчика (J_0)

| Металлы | $J_0 \times 10^6$ моль/м ² ·мин | $J_i \times 10^6$, моль/м ² ·мин ^a | $\varepsilon = j_i/j_0^b$ |
|---------|--|---|---------------------------|
| Li(I) | 1.50 | 3.3±0.1 | 2.20 |
| Na(I) | 1.30 | 2.8±0.3 | 2.15 |
| K(I) | 0.90 | 2.1±0.1 | 2.33 |
| Rb(I) | 0.80 | 1.5±0.1 | 1.87 |
| Ba(II) | 0.68 | 2.5±0.2 | 3.68 |
| Ca(II) | 0.79 | 5.3±0.3 | 6.71 |
| Sr(II) | 0.53 | 1.2±0.1 | 2.26 |
| Mg(II) | 0.38 | 1.3±0.1 | 3.42 |
| Nd(III) | 0.62 | 2.4±0.2 | 3.87 |
| Gd(III) | 1.12 | 3.3±0.3 | 2.95 |
| Sm(III) | 0.50 | 4.8±0.3 | 9.60 |
| Sc(III) | 0.24 | 35.1±0.1 | 146.25 |

^a Без учета холостого опыта J_0 .^b ε – коэффициент усиления потока.

через импрегнированные жидкие мембраны, содержащие только мембранный растворитель – 1,2-дихлорбензол, в соответствии с технологией неиндуцированного пассивного транспорта. Величины потоков металлов через мембрану, пропитанную только мембранным растворителем, также приведены в табл. 1.

Согласно полученным данным, переносчик проявляет ярко выраженную селективность к иону скандия – все остальные металлы транспортируются с примерно одинаковой эффективностью. На рисунке эффективность переноса представлена в виде коэффициента усиления потока ε , который представляет собой отношение потока металла индуцированного переносчиком и потока холостого опыта – j_i/j_0 .

Интересно отметить, что ранее при исследовании мембранно-транспортных свойств фосфорилированных диазаподандов – дифосфорилированных аналогов изучаемого переносчика – мы наблюдали явную селективность к ионам редкоземельных металлов [11]. Полученные же здесь величины потоков мало дифференцированы по природе металла и имеют примерно одинаковые значения, что может быть вызвано несколькими причинами. Во-первых, при низких значениях величин потоков погрешность в их определении увеличивается ввиду большего влияния холостого опыта и сильной зависимости результатов эксперимента от внешних факторов: погрешности в приготовлении растворов, распределении пор в мембране, меняющейся от одного субстрата к дру-

гому вязкости мембранной фазы и др. Во-вторых, в структуре переносчика отсутствует аминофосфорильный фрагмент PCH_2N , который, по нашему мнению, играет важную роль в комплексообразовании АФС, поскольку формирует псевдополость, подходящую для эффективного комплексообразования с ионами редкоземельных металлов. Однако, несмотря на низкие значения потоков ионов металлов, мы выявили явную селективность к иону скандия.

Для установления центров координации переносчика, участвующих в связывании с металлами, мы провели жидкостно-жидкостную экстракцию самария, неодима, гадолиния и скандия в системе 1,2-дихлорбензол–вода с последующей регистрацией ИК спектров органической фазы. Поскольку ИК спектры комплексов с выбранными металлами практически идентичны и различаются лишь

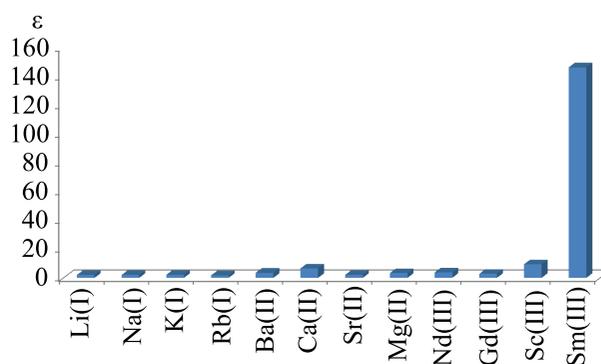
Коэффициенты усиления потока (ε) ряда металлов через жидкую импрегнированную мембрану.

Таблица 2. Полосы поглощения характеристичных групп в ИК спектрах переносчика **1** и его комплексов с металлами

| Соединение | ν , cm^{-1} | | | | | | |
|---------------------------|-----------------------------|--|------------------------------|------------------------------|-------------------------|------------------------------|-----------------------|
| | $\delta(\text{P}=\text{O})$ | $\text{C}=\text{C}, \text{C}=\text{N}$ | $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ | $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ | $\delta(\text{NO}_3^-)$ | $\nu_{\text{as}}(\text{NO})$ | |
| Переносчик (L) | 1240 | 1581, 1595 | 986 с | 1101, 1124 | – | – | – |
| $\text{M}(\text{NO}_3)_3$ | – | – | – | – | 716–813 | 1285, 1311 | 1445 ш |
| Комплекс ML | 1257–1262 ^a | 1571, 1598 | 990 | 1109, 1124 | 753 | 1260 с, 1318, 1378 | 1426, 1472, 1500 с |

^a Если разница между сигналами превышает шаг сканирования прибора (4 cm^{-1}), указан интервал частот.

незначительными изменениями в интенсивности сигнала, в табл. 2 представлены сдвиги характеристичных полос поглощения для переносчика **1** и всех его комплексов ML.

В соответствии с результатами ИК-спектрального исследования, представленными в табл. 2, участие $\text{P}=\text{O}$ группы в связывании с ионом металла вызывает смещение полосы поглощения более чем на 15 cm^{-1} . Смещение полос поглощения связей $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{N}$ также свидетельствует об участии гетероциклического атома азота в комплексообразовании с ионом металла.

Двум эфирным атомам кислорода в спектре соединения **1** соответствуют частоты при 1101 и 1124 cm^{-1} . При образовании комплекса происходит смещение в низкочастотную область только одной из полос. Это свидетельствует о том, что только один из атомов кислорода участвует в координации с металлом.

Свободный нитрат-анион имеет строение плоского треугольника (симметрия D_{3h}), в ИК спектрах ему соответствуют четыре характеристичных полосы поглощения [12]. При координации нитрат-иона его симметрия может снижаться до C_s и C_{2v} , в большинстве случаев координация происходит с участием атомов кислорода с образованием моно-, бидентантной и мостиковой связей [13]. Координированный нитрат-анион проявляется в спектре в виде следующих полос поглощения: $\delta(\text{NO}_3^-)$ $780\text{--}800 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_s(\text{NO})$ $970\text{--}1040 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{as}}(\text{NO})$ $1550\text{--}1410$ и $1290\text{--}1250 \text{ cm}^{-1}$.

В спектрах комплексов симметричные валентные колебания нитрогруппы перекрываются с колебаниями группы $\text{P}-\text{O}-\text{C}$, проявляющейся в области 986 cm^{-1} , и здесь не рассматриваются [14]. Наличие в спектре интенсивных полос поглощения при 1260 и 1500 cm^{-1} свидетельствует о монодентантном характере связывания нитрогрупп с металлами, т. е. образовании связи $\text{M}-\text{O}-\text{NO}_2$ [12, 15]. В то же время присутствие характери-

стичных полос поглощения при 1318 и 1472 cm^{-1} указывает также на присутствие нитрогрупп с бидентантной координацией [16].

Таким образом, мы предполагаем, что в процессе транспорта инов РЗЭ образуется комплекс **A** (схема 2), в котором в координацию с атомом металла вступают атомы кислорода фосфорильной группы и диоксиалкиленовой цепочки и три нитрогруппы с моно- и бидентантной координацией.

В отличие от ионов металлов транспорт органических кислот осуществляется посредством возникновения водородных связей между молекулами переносчиков и субстратов. Результаты эксперимента представлены в табл. 3.

В ряду моноосновных органических кислот происходит увеличение значений потока в порядке возрастания длины их углеводородной цепочки, как в экспериментах холостого опыта, так и с участием переносчика. Такая зависимость находится в соответствии с ростом значений $\log P$ (увеличением липофильности субстратов) [17, 18]. Для *n*-бутановой кислоты значения потока не меняются и близки к J_0 , что свидетельствует об определяющей роли неиндуцированного пассивного транспорта, что наблюдалось нами и ранее [8]. Высокие значения потока для миндальной кислоты также объясняются неиндуцированным ее переносом, о чем свидетельствуют значения $\log P$ [18] и поток холостого опыта.

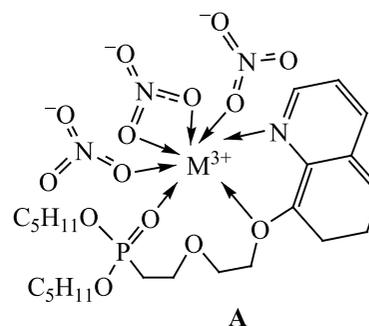
Схема 2.

Таблица 3. Потоки трансмембранного переноса органических кислот, индуцированного переносчиком (J_i) и транспорта металлов в отсутствие переносчика (J_0)

| Кислота | $J_0 \times 10^6$ моль/м ² ·мин | $J_i \times 10^6$, моль/м ² ·мин ^a | $\varepsilon = J_i/J_0^b$ |
|----------------------|--|---|---------------------------|
| Муравьиная | 97.10 | 554.7±41.00 | 5.72 |
| Уксусная | 156.00 | 741.7±58.00 | 4.64 |
| Пропионовая | 1860.00 | 2173.3±103.40 | 1.17 |
| <i>n</i> -Бутановая | 11100.00 | 11100.00 | 1.00 |
| Щавелевая | 0.02 | 2.07±0.05 | 103.50 |
| Миндальная | 260.00 | 476.0±6.60 | 1.83 |
| Малоновая | 0.03 | 83.7±5.10 | 2790.00 |
| Янтарная | 0.30 | 1140.0±125.00 | 3800.00 |
| Глутаровая | 0.30 | 294.0±9.40 | 980.00 |
| Виноградная | ^a | 0.84±0.01 | 1584.91 |
| <i>d</i> -Винная | ^a | 0.47±0.02 | 358.78 |
| <i>d,l</i> -Яблочная | ^a | 3.9±0.10 | 2422.50 |
| Лимонная | ^a | 0.51± 0.010 | 224.34 |

^a Без учета холостого опыта J_0 .^b $J_0 < 10^{-8}$.

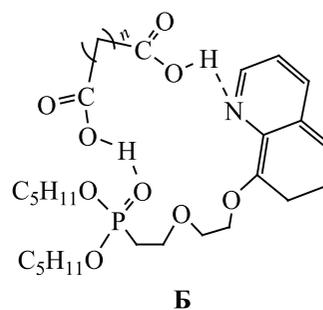
Потоки двухосновных кислот оказываются ниже, чем моноосновных, что связано с наличием в их молекулах двух карбоксильных групп, которые снижают липофильность молекулы субстрата, а также образуют водородные связи с молекулами воды отдающей фазы, что затрудняет образование комплекса. Это предположение подтверждается тем, что введение дополнительных гидроксильных или карбоксильной (лимонная кислота) групп значительно снижает значения потоков.

Обращают на себя внимание высокие значения потоков для малоновой, янтарной и глутаровой кислот в совокупности с низкими значениями холостых опытов. Подобное явление нами также было обнаружено ранее при изучении транспорта этих кислот дифосфорилированными диаминами и диазаподандом в работе [8]. При этом значения потока янтарной кислоты дифосфорилированными диаминами оказались в интервале $32000\text{--}22000 \times 10^{-6}$ моль/м²·мин, в то время как диазаподанд $[(C_8H_{17})_2P(O)CH_2NH]_2(CH_2)_3O(CH_2)_2O(CH_2)_3$ имел значение потока 1820×10^{-6} моль/м²·мин. Данное обстоятельство нами объясняется комплементарностью структур дифосфорилированных диаминов и янтарной кислоты. При этом снижение потока при переходе к соединению **1** может быть объяснено отсутствием у последнего донорных аминных групп, в результате чего в качестве электронодатора вынуждена выступить фосфорильная группа. Методом ИК спектроскопии нами также

было установлено, что эфирные атомы кислорода не участвуют в координации с кислотами.

Таким образом, как на основании данных, полученных ранее и в ходе настоящих экспериментов, можно предположить, что соединение **1** координируется с кислотами с участием фосфорильной группы и гетероциклического атома азота с предположительным образованием комплекса **Б** (схема 3).

Таким образом, изучение мембранно-транспортных свойств нового типа фосфоразотсодержащих мембранных экстрагентов – фосфорилированного производного хинолина – по отношению к ионам металлов и широкому ряду органических кислот свидетельствует о перспективности использования в мембранных и жидкостных экстракционных технологиях такого типа аминокислотных соединений, в структуре которых центры координации – фосфорильная и азотная функции – разделены различными органическими

Схема 3.**Б**

фрагментами, а атом азота может входить в состав гетероцикла. В связи с этим становится очевидной важность направленного синтеза такого типа экстракционных реагентов, эффективных и селективных по отношению к субстратам различной природы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика синтеза соединения **1** описана в работе [9]. В работе использовали растворители марок ЧДА и ХЧ, которые при необходимости подвергали очистке по стандартным методикам [19] и 1,2-дихлорбензол (AcrosOrganics).

ИК спектры регистрировали на спектрометре PerkinElmer UATR Two (4000–450 см⁻¹). Жидкостную экстракцию осуществляли смешением 150 мкл 0.1 М. раствора преносчика в 1,2-дихлорбензоле с 150 мкл 0.2 М. раствора кислоты. После интенсивного встряхивания в течение 1 мин и расслоения фаз регистрировали ИК спектры органической фазы.

Описание эксперимента по мембранной и жидкостной экстракции, а также формулы для расчета потоков J_i приведены в работе [8]. В качестве матриц использовали мембраны на основе пористых тефлоновых фильтров на полиэфирной подложке фирмы «Владипор» МФФК-4, с размером пор 0.65 мкм; растворитель мембранной фазы – 1,2-дихлорбензол.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (№ 0671-2020-0063).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гарифзянов А.Р., Черкасов Р.А., Давлетшин Р.Р., Давлетшина Н.В.* // ЖОХ. 2012. Т. 82. Вып. 10. С. 1619; *Garifzyanov A.R., Davletshin R.R., Davletshina N.V., Cherkasov R.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2012. Vol. 82. N 10. P. 1646. doi 10.1134/S1070363212100039
2. *Li C., Wu Y., Dong H., Meng M., Li C., Yan Y., Chen J.* // Sep. Purif. Technol. 2018. Vol. 197. P. 70. doi 10.1016/j.seppur.2017.12.053
3. *Kuang S.T., Liao W.P.* // Sci. ChinaTech. Sci. 2018. Vol. 61. N 9. P. 1319. doi 10.1007/s11431-018-9295-0
4. *Azzoug S., Arous O., Kerdjoudj H.* // J. Env. Chem. Eng. 2014. Vol. 2. N 1. P. 154. doi 10.1016/j.jece.2013.11.028
5. *Goud E.V., Sivaramakrishna A., Kari V.* // Top. Curr. Chem. 2017. Vol. 375. N 10. P. 1. doi 10.1007/s41061-016-0090-7
6. *Черкасов Р.А., Гарифзянов А.Р., Курносова Н.В., Матвеева Е.В., Одинец И.Л.* // Изв. АН. Сер. хим. 2012. № 1. С. 1; *Cherkasov R.A., Garifzyanov A.R., Kurnosova N.V., Matveeva E.V., Odinets I.L.* // Russ. Chem. Bull. 2012. Vol. 61. N 1. P. 174. doi 10.1007/s11172-012-0024-7
7. *Черкасов Р.А., Гарифзянов А.Р., Давлетшина Н.В., Тарасов А.В., Кушниковский Д.И.* // ЖОХ. 2012. Т. 82. Вып. 8. С. 1390; *Cherkasov R.A., Garifzyanov A.R., Davletshina N.V., Tarasov A.V., Kushnikovskii D.I.* // Russ. J. Gen. Chem. 2012. Vol. 82. N 8. P. 1451. doi 10.1134/S1070363212080208
8. *Давлетшина Н.В., Насыров И.Р., Хабибуллина А.Р., Давлетшин Р.Р., Гайнуллин А.З., Черкасов Р.А.* // ЖОХ. 2019. Т. 89. Вып. 12. С. 1915; *Davletshina N.V., Nasyrov I.R., Khabibullina A.R., Davletshin R.R., Gaynullin A.Z., Cherkasov R.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2019. Vol. 89. N 12. P. 2424. doi 10.1134/S1070363219120168
9. *Cherkasov R.A., Garifzyanov A.R., Davletshina N.V., Gaynullin A.Z., Kataeva O.N., Ivshin K.A.* // Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem. 2018. Vol. 194. N 4–6. P. 560. doi 10.1080/10426507.2018.1543297
10. *Никольский Б.П.* Общие сведения. Строение вещества. Свойства важнейших веществ. Лабораторная техника. М.: Химия, 1966. 1071 с.
11. *Гарифзянов А.Р., Давлетшина Н.В., Гайнеев А.М., Гайнуллин А.З., Черкасов Р.А.* // ЖОХ. 2018. Т. 88. Вып. 9. С. 1506; *Garifzyanov A.R., Davletshina N.V., Gayneev A.M., Gaynullin A.Z., Cherkasov R.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N 9. P. 1850. doi 10.1134/S1070363218090141
12. *Харитонов Ю.Я.* Аналитическая химия. Аналитика. М.: ВШ, 2003. Кн. 1. 614 с.
13. *Баличева Т.Г., Лобанева О.А.* Электронные и колебательные спектры неорганических координационных соединений. Л.: Ленингр. унив., 1983. 117 с.
14. *Казыцына Л.А., Куплетская Н.Б.* Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: ВШ, 1971. 264 с.
15. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: ИЛ, 1963. 590 с.
16. *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. 412 с.
17. *Collander R.* // Acta Chem. Scand. 1951. N 5. P. 774. doi 10.3891/acta.chem.scand.05-0774
18. Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software V11.02. 2018.
19. *Карякин Ю.В., Ангелов И.И.* Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. 407 с.

Extraction and Membrane Transport Properties of 8-(1-*O,O*-Diamylphosphoryl-3,5-dioxapentane)quinoline

N. V. Davletshina^{a,*}, A. R. Khabibullina^a, A. Z. Gaynullin^b, R. R. Davletshin^a,
E. V. Osipov^a, and R. A. Cherkasov

^a *Kazan Federal University, Kazan, 420008 Russia*

^b *Federal Center for Toxicological, Radiation and Biological Safety, Kazan, 420075 Russia*

**e-mail: kurnosova.nataliya@yandex.ru*

Received October 9, 2020; revised October 9, 2020; accepted October 20, 2020

The membrane transport properties of phosphorus- and nitrogen-containing carrier, 8-(1-diamylphosphoryl-3,5-dioxapentane)quinoline, have been studied. The relationship between the the transfer flow of substrates and the structural features of the carrier has been assessed using IR spectroscopy.

Keywords: organophosphorus extractant, membrane transport, FTIR spectroscopy