

**СИНТЕЗ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ТВЕРДОФАЗНОЙ  
ЭКСТРАКЦИИ ТЕТРАЦИКЛИНА ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ  
КОМПЛЕКСОВ ТЕРЕФТАЛАТА ЦИРКОНИЯ И 1,10-  
ФЕНАНТРОЛИНА**

Одна из основных проблем многих стран – обеспечение чистой питьевой водой. Это объясняется все более возрастающим загрязнением водных ресурсов, в результате чего ограничивается потребление чистой питьевой воды, прошедшей надлежащую подготовку, и ставит под угрозу здоровье людей [1]. Загрязнение воды может быть вызвано множеством поллютантов, в том числе сбросами фармацевтического производства. Различные лекарственные препараты, такие как антибиотики, могут быть технологическими отходами фармацевтической промышленности, сточными водами лечебных учреждений, выделениями человека и домашних животных. Казалось бы, что незначительные концентрации антибиотиков не смогут нанести существенный вред природе, но при этом не учитывается еще одно важное обстоятельство – патогенные микроорганизмы, потребляя именно несущественные количества антибиотиков, не погибают при этом, а приобретают резистентность к ним и их химическим аналогам, что приводит к значительным проблемам. В силу этого обстоятельства представляется весьма актуальным поиск решений, связанных с извлечением таких соединений из техногенных сбросов.

Цель нашей работы – синтез и изучение способности к твердофазной экстракции тетрациклина из водных растворов металлоорганической каркасной структуры на основе гетеролигандного комплекса терефталата циркония и 1,10-фенантролина.

Синтез осуществляли сольвотермальным способом. 2,33 г  $ZrCl_4$  (0,01 моль) растворяли в 20 мл ДМФА и добавляли 4,4 г (0,02 моль) терефталевой кислоты, растворенной в 30 мл горячего ДМФА. Смесь запаивали в стеклянной ампуле, которую помещали в сосуд с мелким прокаленным песком, полностью погружая ампулу. Нагревали в печи при температуре 132°C в течение 72 ч. По истечении указанного времени нагрев выключали и выдерживали при самоостывании до достижения комнатной температуры. Ампулу вскрывали, полученную смесь фильтровали через стеклянный фильтр, промывали горячим

ДМФА, затем тремя порциями воды по 30 мл и высушивали на воздухе. Полученное соединение вносили в колбу, заливали 50 мл этанола и выдерживали на магнитной мешалке 6 ч. Заменяли этанол новой порцией и оставляли стоять при температуре помещения на 12 ч. Фильтровали через стеклянную мембрану и заливали последовательно сухими этилацетатом и хлороформом, придерживаясь процедуры, аналогичной с этанолом. Окончательно фильтровали, высушивали при 60°C на воздухе и активировали при нагревании в динамическом вакууме при 120°C в течение 8 ч. Выход продукта – 73,4%, считая на терефталевую кислоту. Полученный продукт охарактеризован методами элементного состава (табл.1), РФА и ИК-спектроскопии (рис. 1).

Таблица 1. Элементный состав полученного продукта

Элемент	Найдено, %	Вычислено для C <sub>27</sub> H <sub>15</sub> O <sub>10</sub> N <sub>2</sub> Zr, %
C	51.95	52.42
H	2.83	2.42
N	4.47	4.5
Zr	14.85	14.72

Анализ ИК-спектра показывает присутствие в соединении координационно связанной воды (полоса в области 3400 см<sup>-1</sup>), наличие в молекуле ароматического ядра (3100-2800 см<sup>-1</sup> с максимумом поглощения при 2850 см<sup>-1</sup>), отсутствие интенсивной полосы поглощения в области 1700 см<sup>-1</sup>, характерной для неионизированной формы терефталевой кислоты. Присутствие поглощения значительной интенсивности в области 1589 и 1395 см<sup>-1</sup>, характерного для симметрических и асимметрических колебаний карбоксилат-иона, позволяет утверждать, что образовался терефталат-ион. Разность между частотами колебаний составляет 194 см<sup>-1</sup>, показывая, что терефталат-ион может выполнять функцию как монодентатного, так и бидентатного иона. Интенсивная полоса колебаний в области 1460 см<sup>-1</sup> характерна для связи C–N в ароматическом ядре, что подтверждает наличие фенантролинового фрагмента в комплексе. Полоса поглощения в области 746 см<sup>-1</sup> характеризует формирование связей Zr–O. Анализ кривой РФА показывает наличие характерных рефлексов отражения при 9,5; 9,8; 15,2; 17,3; дуплета при 19,2 и 19,5 и 25,1° 2θ и удовлетворительно совпадает с расчетными величинами углов для данного соединения.

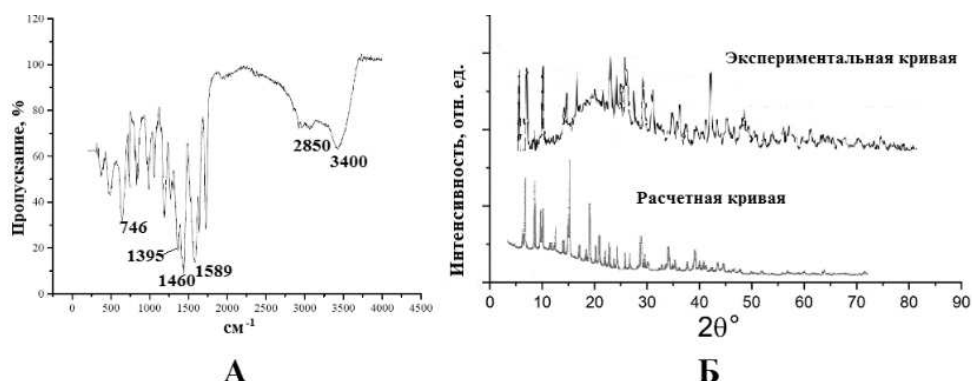


Рис. 1. ИК-спектр (А) и кривые РФА (Б) образца.

В данной работе были проведены серийные эксперименты по твердофазной экстракции тетрациклина из водных растворов с использованием синтезированного сорбента, в частности, изучено влияние рН среды на степень извлечения тетрациклина (рис. 2), рассчитаны параметры адсорбции с применением моделей Ленгмюра и Фрейндлиха.

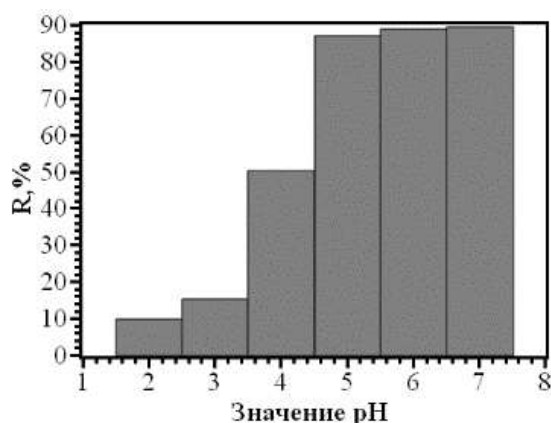


Рис. 2. Влияние рН раствора на степень извлечения тетрациклина из водного раствора.

Термодинамические параметры процесса твердофазной экстракции тетрациклина из водного раствора приведены в табл. 2.

Таблица 2. Термодинамические параметры адсорбции тетрациклина из водного раствора

T, K	$\Delta G^0$ , кДж/моль	$\Delta H^0$ , кДж/моль	$\Delta S^0$ , Дж/моль K	$K_D$	k
283	-67,8	-62,5	18,8	1,02	0,0635
291	-74,3	-68,4	20,3	1,03	0,0754
308	-81,64	-73,6	26,1	1,032	0,0874

Установлено, что исследуемое вещество удовлетворительно экстрагирует в твердую фазу тетрациклин (рис. 3).

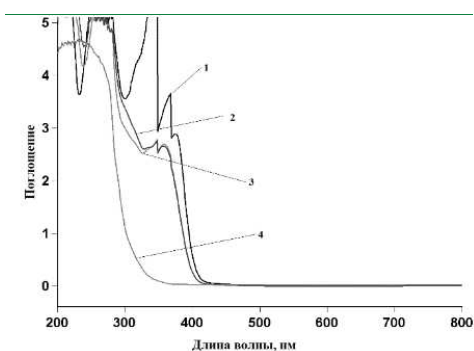


Рис. 3. УФ-спектр раствора тетрациклина в воде: 1 – исходный раствор, 2 – 10 мин, 3 – 30 мин и 4 – 60 мин после начала экстракции.

Для изучения возможности извлечения тетрациклина из натуральных объектов (коровьего молока) проведена серия испытаний на образцах, отобранных из торговой сети. После концентрирования сыворотки в вакууме определялась степень извлечения тетрациклина. Результат эксперимента представлен на рис. 4.

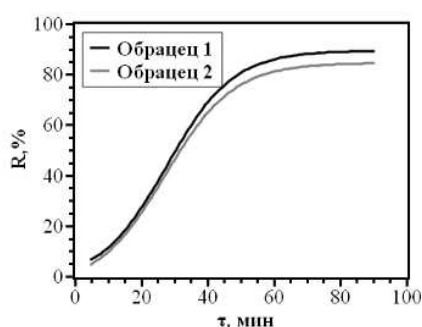


Рис. 4. Степень извлечения тетрациклина из сыворотки молока.

Таким образом, синтезированный комплекс может быть применен для твердофазной экстракции тетрациклина из водных растворов и пищевых продуктов (молока).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. I.E. Uflyand, V.A. Zhinzhiro, V.O. Nikolaevskaya, B.I. Kharisov, S.M. Oliva González, O.V. Kharissova. Recent Strategies to Improve MOF Performance in Solid Phase Extraction of Organic Dyes // *Microchem. J.* - 2021. – V. 168. - P. 1–25.