

МЕМБРАННЫЙ ТРАНСПОРТ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СУБСТРАТОВ АЛКИЛ (N-АЛКИЛ-N,N-ДИОКТИЛАММОНИОМЕТИЛ)- ФОСФОНАТАМИ

© 2023 г. Н. В. Давлетшина^{1,*}, Е. А. Ермакова¹, А. Р. Хабибуллина¹, Д. Р. Долгова¹,
Т. Р. Гимадиев¹, Р. Р. Давлетшин¹, И. И. Стойков¹, Р. А. Черкасов¹

¹ Казанский (Приволжский) федеральный университет, ул. Кремлевская 18, Казань, 420088 Россия

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

Поступило в редакцию 19 июля 2023 г.

После доработки 20 октября 2023 г.

Принято к печати 7 ноября 2023 г.

Изучены мембранно-транспортные свойства фосфорилированных бетаинов по отношению к моно- и полифункциональным карбоновым кислотам. Обсуждено строение переносимых Н-комплексов; методом ИК спектроскопии установлены основные центры координации переносчиков. С использованием метода квантово-химических расчетов показана взаимосвязь между величиной потока субстратов, их липофильностью и структурой образующихся Н-комплексов.

Ключевые слова: мембранный транспорт, органические кислоты, фосфорилированные бетаины, Н-комплексы, квантово-химические расчеты

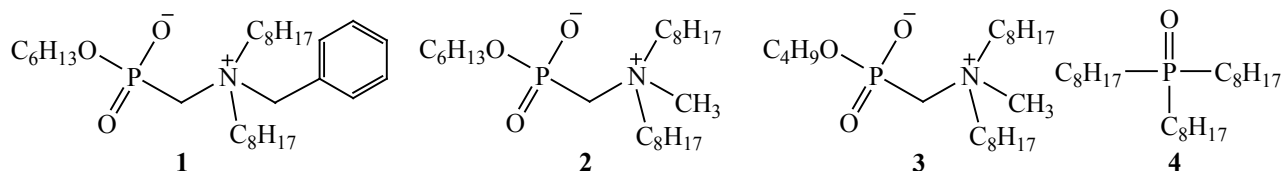
DOI: 10.31857/S0044460X23120120, **EDN:** OCUHQC

Синтез и изучение свойств фосфор- и азотсодержащих бетаинов приобрели в последние десятилетия актуальное значение в органической и элементоорганической химии. Так, например, бетаины, содержащие в своей структуре до 18 атомов углерода, относятся к амфотерному классу поверхностно-активных веществ, что повышает их практическое использование в качестве антистатиков, диспергаторов, эмульгаторов [1, 2]. Производство косметических и антисептических средств также основано на поверхностно-активных свойствах производных бетаинов [3–8]. Цвиттер-ионные полимеры обладают способностью подавлять адсорбцию белков, адгезию тромбоцитов, бактерий и клеток [9–12], что открывает перспективы их использования в биомедицинских целях для получения специальных покрытий.

Алкил[(N-алкил-N,N-диоктиламмоний)метил]-фосфонаты (фосфорилированные бетаины) пред-

ставляют собой цвиттер-ионные соединения, включающие отрицательно заряженную фосфонатную группу и положительно заряженный четвертичный атом азота. Подобные структуры с одной стороны, являются производными α -аминофосфоновых кислот, с другой стороны – фосфорилированными аналогами солей четвертичного аммония, что делает их интересными объектами для изучения. Ранее мы показали, что фосфорилированные бетаины проявляют селективность к ионам редкоземельных металлов в процессах мембранной экстракции [13], изучили структуру их комплексов методами рентгеноструктурного анализа и ИК спектроскопии [14–16]. В ходе исследований нами было сделано предположение о перспективности использования подобных структур в качестве мембранных переносчиков органических кислот [13]. Целью настоящей работы является изучение мембранно-транспортных свойств серии

Схема 1.



липофильных фосфорилированных бетаинов **1–3** (схема 1), содержащих длинноцепочечные октильные заместители у атома азота, по отношению к ряду полифункциональных карбоновых кислот.

В качестве контрольного соединения нами был выбран промышленный переносчик триоктилфосфиноксид **4**. Основным центром координации у переносчиков **1–3** выступает фосфорильная группа, представленная двумя донорными центрами, триоктилфосфиноксид **4** обладает одним центром координации – фосфиноксидная группа $\text{P}=\text{O}$.

Ранее было показано, что транспорт протон-донорных субстратов (органических кислот) происходит с образованием Н-комплексов между переносимым субстратом и молекулой переносчика, содержащей основные группы [17]. Мы полагаем, что мембранный перенос органических кислот фосфорилированными бетаинами, также будет подчиняться механизму образования Н-комплексов, в которых в качестве донора электронов выступают два кислорода фосфорильной группы.

В соответствии с технологией неиндуцированного пассивного транспорта субстраты способны самостоятельно переходить через импрегнированные жидкие мембраны, содержащие мембранный растворитель (без переносчика). Для оценки этого вклада определены потоки всех используемых субстратов через мембрану, пропитанную только мембранным растворителем (табл. 1, значение J_0). Эффективность неиндуцируемого транспорта определяется в основном липофильностью субстратов, количественной характеристикой которой является значение $\log P$ – константа распределения вещества между водой и октанолом-1 [18, 19]. При этом обнаруживается тенденция увеличения потока с ростом липофильности субстратов: потоки значения J_0 в ряду моноосновных кислот увеличиваются в порядке возрастания длины их углеводородной цепочки. Для миндальной кислоты значения потоков для переносчиков близки к J_0 , что свидетельствует об определяющей роли неиндуцированного пассивного транспорта в пе-

Таблица 1. Потоки трансмембранного переноса карбоновых и гидроксикарбоновых кислот, индуцированного переносчиками **1–4** (J_i) и транспорта металлов в отсутствие переносчика (J_0)

Кислота	$\log P$	$J_0 \times 10^5$	Величины потока $J_i \times 10^5$, моль/(мин·м ²)							
			1	$\varepsilon_1 = j_i/j_0$	2	$\varepsilon_2 = j_i/j_0$	3	$\varepsilon_3 = j_i/j_0$	4	$\varepsilon_4 = j_i/j_0$
Муравьиная	–0.47	10.5	36.5±0.7	3.5	26.1±0.5	2.5	23.4±0.2	2.2	35.1±1.2	3.3
Уксусная	–0.12	14.4	34.5±1.0	2.4	34.1±0.8	2.4	30.1±2.0	2.1	39.4±0.6	2.7
Пропионовая	0.31	22.2	46.2±7.0	2.1	45.2±1.1	2.0	40.5±1.1	1.8	43.4±4.0	1.9
<i>d,l</i> -Миндальная	0.66	26.4	47.2 ±1.1	1.3	136.4±3.7	5.2	50.1±0.9	1.4	45.2±6.5	1.3
Щавелевая	–0.51	3.2	58.9 ±6.6	18.4	23.2±2.0	7.2	10.1± 0.5	3.2	36.5±7.2	11.4
Малоновая	–0.6	7.2	59.1±10.5	8.2	32.0±1.1	4.4	22.9±0.6	3.2	51.0±1.4	7.1
Янтарная	–0.53	12.8	35.5±3.6	2.8	24.5±1.7	1.9	8.4±0.2	0.7	40.0±3.7	3.1
Глутаровая	–0.25	16.8	46.1±2.9	2.7	35.7±1.9	2.1	24.9±1.1	2.9	50.5±9.3	3.0
Адипиновая	0.08	19.5	32.5±0.7	1.7	41.4±0.9	2.1	24.0±0.1	1.2	35.7±1.2	1.8
<i>d,l</i> -Яблочная	–0.87	2.5	19.7±0.9	7.9	14.2±0.4	5.7	12.5±1.6	5.0	15.3±2.5	6.1
<i>d</i> -Винная	–1.3	1.4	14.3±0.3	10.2	9.8±0.6	7.0	10.0 ±0.8	7.1	11.6±3.5	8.3
Лимонная	–1.3	0.8	29.6±0.8	37.0	22.3±0.7	27.8	24.0± 1.0	32.5	10.0±3.0	12.5

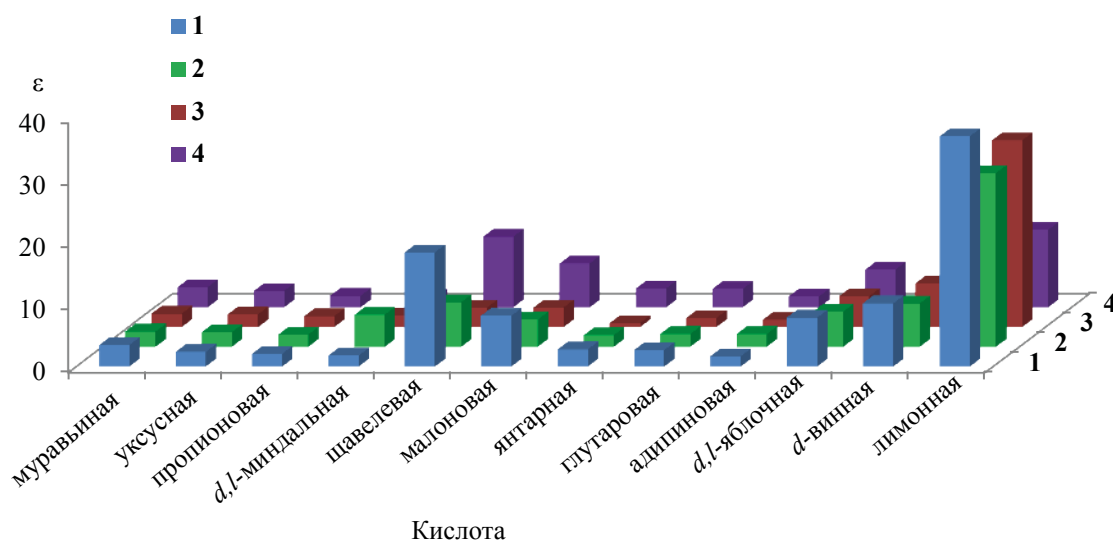


Рис. 1. Коэффициенты усиления потока (ϵ) для ряда кислот через жидкую импрегнированную мембрану.

реносе этой кислоты. Данный эффект нами был обнаружен и ранее при использовании в качестве переносчиков фосфорилированных диазоподандов [Давлетшина Н.В. и др., ЖОХ, 2019, т. 89, вып. 12, с. 1915; Davletshina N.V. et al., Russ. J. Gen. Chem., 2019, vol. 89, no. 12, p. 2424. doi 10.1134/S1070363219120168].

Эффективность переноса субстратов представлена в виде коэффициента усиления потока ϵ , который представляет собой отношение потока субстрата, индуцированного переносчиком, к потоку холостого опыта $-j_i/j_0$ (рис. 1).

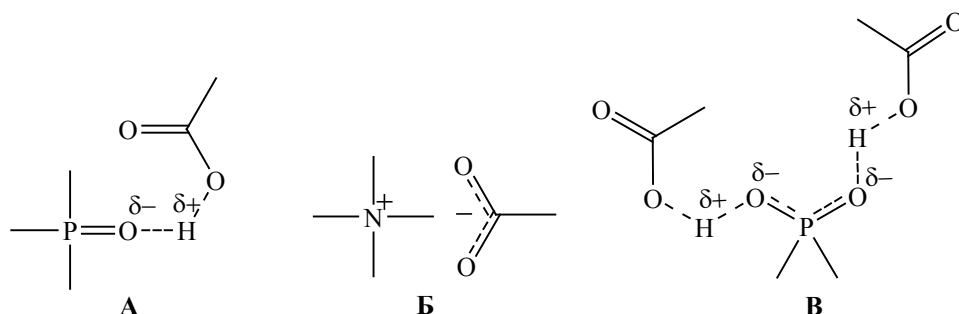
Согласно представленным данным, эффективность транспорта моноосновных субстратов низкая, ввиду их липофильности. Обращают на себя внимание высокие значения потоков полифункциональных субстратов – потоки щавелевой, *d,l*-яблочной, лимонной и *d*-винной кислот. Ранее было показано, что потоки двухосновных кислот и гидроксикислот фосфорилированными азаподандами и диаминами ниже, чем для моноосновных, что связано с наличием в их молекулах двух карбоксильных групп, которые снижают липофильность субстрата и затрудняют диффузию образуемых ими комплексов в мембрану [Черкасов Р.А. и др., ЖОХ, 2009, т. 79, вып. 9, с. 1480; Cherkasov R.A. et al., Russ. J. Gen. Chem., 2009, vol. 79, no. 9, p. 1835. doi 10.1134/S1070363209090114]. В случае же фосфо-

рилированных бетаинов наблюдается совсем иная закономерность.

Нами было показано, что фосфорилированные бетаины образуют кристаллические структуры совместно с молекулами воды [16, 20, 21], в том числе и в составе комплексов с металлами [22]. Данные структуры характеризуются наличием множественных водородных связей между молекулами воды и фосфорильной группой лиганда. Таким образом, можно сделать предположение, что высокие значения потока полифункциональных субстратов объясняются образованием Н-комплексов со множественными водородными взаимодействиями между молекулами воды отдающей фазы, субстратом и переносчиком.

Ввиду близкой структурной организации основного центра координации исследуемые переносчики 1–3 обнаруживают схожие тенденции низкой эффективности транспорта моноосновных и двухосновных субстратов и от средней до высокой эффективности переноса гидроксикарбоновых кислот, за некоторыми исключениями. Замена гексоксильного заместителя у атома фосфора в переносчике 2 на бутоксилильный приводит к снижению потока всех субстратов, что можно объяснить уменьшением липофильности образующегося комплекса. Введение метильного заместителя к атому азота (переносчики 2 и 3) приводит к снижению потока всех субстратов $J_1 > J_2 > J_3$. От-

Схема 1.



метим, что исследуемые переносчики не уступают в эффективности триоктилфосфиноксиду и в некоторых случаях оказываются более эффективными.

Можно предположить присутствие следующих межмолекулярных взаимодействий между молекулами переносчика и субстратов (схема 2): образование межмолекулярной водородной связи между донорным атомом кислорода фосфорильной группы и протоном карбоксильной группы кислоты (структура А); образование сольватного комплекса между четвертичным атомом азота или фосфонат-анионом переносчика и карбоксилат-анионом кислоты (структура Б); межмолекулярное взаимодействие фосфонат-аниона переносчика с карбоксильной группой кислоты (структура В).

Для проверки предположений провели жидкость-жидкостную экстракцию в системе переносчик в 1,2-дихлорбензоле–водный раствор кислоты с последующей регистрацией ИК спектров органической фазы после экстракции (рис. 2, табл. 2). На примере соединения 1 методом ИК спектроскопии нами показано, какие именно центры участвуют в координации, поскольку в зависимости от типа реализуемого комплекса в ИК спектрах можно регистрировать характеристичные полосы поглощения [23, 24]. В соответствии с предложенными выше комплексами, в ИК спектрах должно фиксироваться изменение интенсивности или сдвиг полос поглощения фосфорильной и карбоксильных групп.

Таблица 2. Полосы поглощения (см^{-1}) характеристичных групп в молекулах переносчиков и их комплексов

Кислота	Комплекс переносчик–кислота				
	1			4	
	$\delta_{\text{P=O}}$	ν_{OPOO^-}	ν_{COOH}	$\delta_{\text{P=O}}$	ν_{COOH}
Переносчик	1233	1030, 1043, 1060, 1070	–	1144	–
Муравьиная	1236 ш	1024, 1063, 1084			
Уксусная	1232 ш	1023, 1043, 1062, 1083	1704	1158	–
Пропионовая	1236 ш	1024, 1044, 1063, 1084			
<i>d,l</i> -Миндальная	1232 ш	1034, 1043, 1060, 1084	1702		1715
Щавелевая					–
Малоновая					
Янтарная	1235 ш	1023, 1043, 1060, 1084			1715
Глутаровая			1705	1156	
Адипиновая					
<i>d,l</i> -Яблочная	1237 ш				
<i>d</i> -Винная	1234 ш	1023, 1043, 1063, 1084			–
Лимонная	1237 ш				

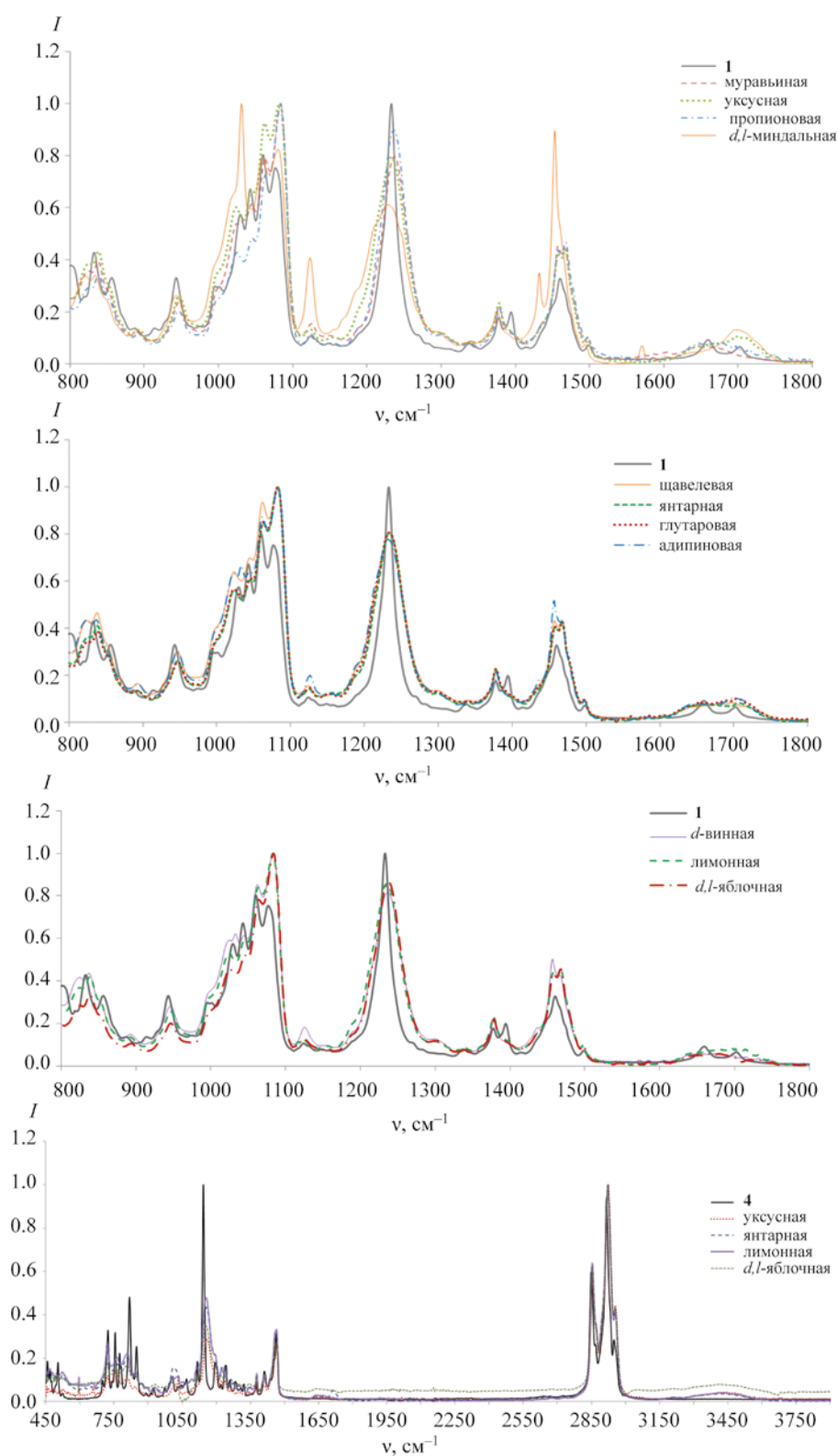


Рис. 2. Фрагменты нормализованных ИК спектров пробы органической фазы после экстракции органических кислот соединениями **1** и **4** и упаривании растворителя.

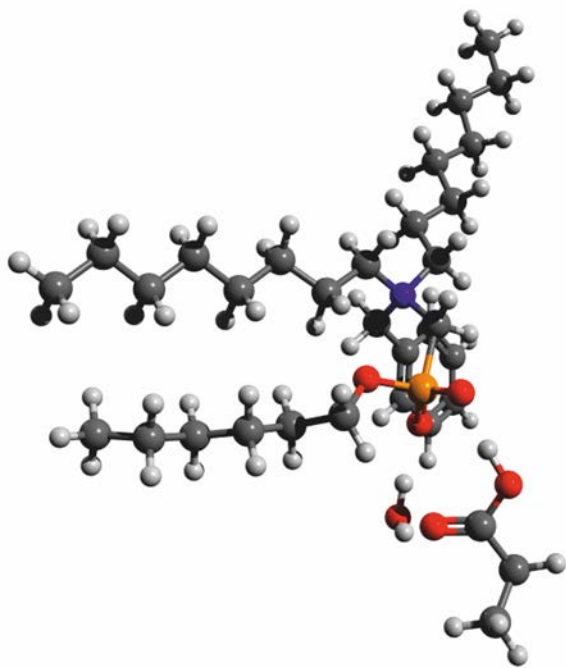


Рис. 3. Н-Комплекс пропионовой кислоты с переносчиком **1** и водой.

Согласно данным ИК спектрального исследования, при комплексообразовании происходит снижение интенсивности полосы поглощения $\text{P}=\text{O}$ группы переносчика и уширение ее сигнала, что свидетельствует о вступлении ее в координацию.

Ввиду липофильности (значение $\log P$) моноосновные кислоты экстрагируются в органическую фазу без участия переносчика: наблюдается сигнал небольшой интенсивности в области 1700 см^{-1} , характерный для димеров алифатических кислот и принадлежащий $\text{C}=\text{O}$ группе кислоты. Вместе с тем, появление в ИК спектре данной полосы поглощения может свидетельствовать также о наличии водородного связывания между гидроксильной карбоксильной группы и основными группами переносчика (рис. 2). Представляется интересным, что в ИК спектрах комплексов не наблюдается полос поглощения карбоксилат-аниона, которые проявляются в ИК спектрах в виде двух полос поглощения в области $1600\text{--}1550$ и $1400\text{--}1300\text{ см}^{-1}$, что соответствует асимметричным и симметричным колебаниям группы COO^- [23].

В случае фосфорилированных бетаинов полоса поглощения $\nu^{\text{as}}_{\text{COO}^-}$ перекрывается с полосами

поглощения переносчика и не может быть определена однозначно, в то время как асимметричные колебания $\nu^{\text{as}}_{\text{COO}^-}$ можно было бы зафиксировать. Нами было показано [Давлетшина Н.В. и др., ЖОХ, 2019, т. 89, вып. 12, с. 1915; Davletshina N.V. et al., Russ. J. Gen. Chem., 2019, vol. 89, no. 12, p. 2424. doi 10.1134/S1070363219120168], что наличие полосы поглощения $\nu^{\text{as}}_{\text{COO}^-}$ в спектрах комплексов, свидетельствует о практически полном отрыве протона от молекулы кислоты и, следовательно, прочном водородном связывании с переносчиком, что является причиной низкого значения величины потока кислых субстратов. В случае же фосфорилированных бетаинов мы закономерно наблюдаем высокие значения коэффициента эффективности переноса гидроксикислот в совокупности с отсутствием полосы поглощения $\nu^{\text{as}}_{\text{COO}^-}$, что подтверждает сделанные ранее предположения.

В ИК спектре комплексов с триоктилфосфиноксидом **4** наблюдается сильное смещение полосы $\text{P}=\text{O}$ группы – единственного центра координации этого переносчика ($\sim \Delta = 12$). Отмечено также появление полос поглощения в области $\sim 3420\text{ см}^{-1}$ в комплексах с триоктилфосфиноксидом **4**, относящиеся к гидроксигруппам; значительное уширение сигналов, вероятно, связано с образованием многочисленных водородных связей,

Наряду с липофильностью субстрата на величину потока большое влияние оказывает прочность образующихся Н-комплексов, поэтому для анализа возможных взаимодействий субстрата с переносчиком **1** были проведены квантово-химические расчеты и получены структуры некоторых Н-комплексов (рис. 3), а также выполнена оценка их прочности.

Согласно полученным геометриям комплексов между переносчиком **1**, кислотами и молекулами воды, наблюдается образование трех видов комплексов (рис. 4–6, для удобства на рисунках показаны только вода, кислотные группы и первое окружение атома фосфора в переносчике). Комплексы типа Г и Д образуются с участием фосфорильной группы переносчика $[\text{P}=\text{O}, \text{P}(\text{O})\text{O}^-]$ и молекулы воды (рис. 4.). Такие комплексы образуются со всеми субстратами за исключением щавелевой и глутаровой кислот. В этих структурах образуются водородные связи между $\text{P}(\text{O})\text{O}^-$ -группой переносчика и водородом карбоксильной группы, $\text{P}=\text{O}$

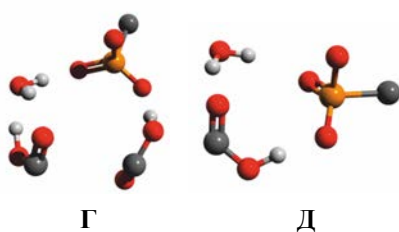


Рис. 4. Пример Н-комплексов с участием двух групп $[P=O, P(O)O^-]$ переносчика и молекулы воды. Г – двухосновная кислота (или моноосновная с дополнительной ОН-группой), Д – моноосновная кислота.

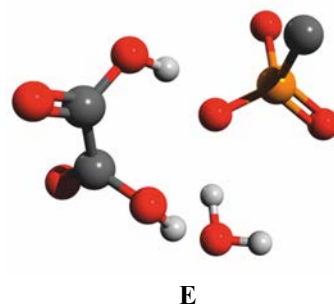


Рис. 5. Н-комплекс со щавелевой кислотой.

группой переносчика и водородом молекулы воды, и $C=O$ группой кислоты и водородом молекулы воды. В случае лимонной кислоты происходит дополнительное протонирование фосфонат-аниона.

Комплекс типа Е образуется с участием только фосфонат-аниона и молекулы воды (рис. 5). Согласно расчетам, комплекс типа Е наблюдается только при участии щавелевой кислоты, по-видимому, для образования комплексов типа Г и Д, расстояния между карбоксильными группами должно быть больше. В данном случае водородная связь образуется между $P(O)O^-$ -группой переносчика и водородом кислотной группы, $P(O)O^-$ -группой и водородом молекулы воды, водородом карбоксильной группы и кислородом молекулы воды.

Комплекс типа Ж образуется с участием фосфонат-аниона $P(O)O^-$ только для глутаровой кислоты (рис. 6). Здесь водородная связь образуется между $P(O)O^-$ -группой переносчика, водородом карбоксильной группы, $C=O$ группой кислоты, водородом молекулы воды, водородом карбоксильной группы и кислородом молекулы воды.

Из результатов квантово-химических расчетов следует вывод, что переносчик 1 больше склонен образовывать комплексы типа Г и Д, которые позволяют наиболее прочно связать субстрат при участии двух основных центров $P=O$, $P(O)O^-$ и молекулы воды. Полученные данные ИК спектроскопии и квантово-химических расчетов могут быть перенесены на переносчики 2 и 3 ввиду идентичной структурной организации донорных центров.

Можно заключить, что на потоки трансмембранного переноса органических кислот фосфорилированными бетаинами оказывают влияние два

фактора: липофильность переносимых субстратов и прочность образуемых комплексов. Так, при увеличении липофильности органических кислот эффективность переноса (ϵ) снижается, как наблюдается в случае моноосновных субстратов. При трансмембранном переносе двухосновных кислот наблюдается образование прочного комплекса типа Г и эффективность переноса также остается низкой. При снижении липофильности субстратов (как в случае *d,l*-яблочной, *d*-винной и лимонной кислот), образуется более гидрофильный комплекс, который легко разрушается на границе раздела фаз мембрана–принимающий раствор – эффективность переноса увеличивается

Таким образом, исследование мембранного транспорта полифункциональных органических субстратов новым типом мембранных экстрагентов – фосфорилированных бетаинов, позволило выявить некоторые закономерности в зависимости величины потока переноса субстратов от структурных особенностей переносчиков, от липофильности субстратов и прочности образующихся комплексов. Сопоставление данных эффективности

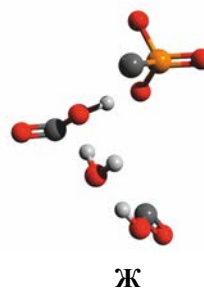


Рис. 6. Н-комплекс с глутаровой кислотой.

трансмембранного переноса обсуждаемых субстратов с результатами ИК-спектрального исследования и квантово-химических расчетов их комплексов позволило установить основные центры координации участников мембранного процесса, сделать предположения о структуре переносимых комплексов и факторах влияющих на трансмембранный перенос полифункциональных субстратов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовали нитраты металлов квалификации ХЧ и ЧДА, триоктилфосфин-оксид и 1,2-дихлорбензол производства «Asgos Organics». Синтез и спектральные данные переносчиков описаны в работах [17, 25].

ИК спектры регистрировали на спектрометре PerkinElmer UATR Two. Спектры скорректированы и нормализованы по базовой линии. Электропроводность растворов измеряли кондуктометром inoLab Cond Level 1 с кондуктометрической ячейкой LR 325/01 со стальным электродом (WTW GmbH, Германия), константа ячейки K 0.1 см⁻¹. Гидрофобной матрицей служили пористые тефлоновые фильтры Millipore Type FA (толщина 1 мкм, размер пор 100 нм, пористость 85%, армированные капроновой сеткой), которые пропитывались переносчиками.

Изучение мембранной экстракции проводили в классической вертикальной ячейке с подвижным цилиндром. Принимающий раствор, объемом 30 мл находился во внутреннем тефлоновом стакане, дном которого служила импрегнированная жидкая мембрана; растворитель мембранной фазы – 1,2-дихлорбензол. Объем отдающей фазы – 80 мл. Изменение концентрации субстрата в принимающей фазе измеряли кондуктометрическим датчиком. Величины потоков переноса через мембрану [J_i , моль/(м²·мин)] рассчитывали по начальным линейным участкам зависимости концентрации транспортируемого вещества в принимающей фазе от времени по уравнению:

$$J_i = \frac{c_s 1000 S_m}{tV},$$

где c_s – изменение концентрации вещества в растворе во времени t [(моль/л)/·мин], V – объем принимающей фазы (30 мл), S_m – площадь мембраны

(4.75×10^4 м²). Концентрацию субстрата в принимающей фазе методом кондуктометрии. В качестве потока холостого эксперимента использовали значение, при котором мембрана пропитывалась чистым растворителем.

Жидкостную экстракцию осуществляли смешением 150 мкл 0.1 М. раствора переносчика в 1,2-дихлорбензоле с 1000 мкл 0.01 М. раствора кислоты. После интенсивного встряхивания в течение минуты и расслоения фаз на алмазный диск ИК спектрометра помещали 10 мкл образца, сушили и регистрировали спектр от 450 до 4000 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹.

Структуры подготовлены с помощью программы Avogadro version 1.2 [26], первичная оптимизация индивидуальных молекул и комплексов проведена с использованием силовых полей GAFF [27]. Последующая оптимизация проведена в программном комплексе MOPAC version 22.06 [28] с использованием полуэмпирического метода PM7 [29].

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Давлетшина Наталья Викторовна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-0231-337X>

Давлетшин Рустам Рифхатович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1708-6985>

Стойков Иван Иванович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3019-7866>

Черкасов Рафаэль Асхатович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-8604-9953>

Гимадиев Тимур Рустемович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-5012-0308>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-23-00335, <https://rscf.ru/project/22-23-00335/>).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li P., Yang C., Cui Z., Song B., Jiang J., Wang Z. // *J. Surfact. Deterg.* 2016. Vol. 19. P. 967. doi 10.1007/s11743-016-1839-2
2. Zuo Z.H., Zhou M., Zhang J., Peng P. // *Tenside Surfact. Deterg.* 2021. Vol. 58. P.468-474. doi 10.1515/tsd-2021-2350
3. Burnett C., Bergfeld W.F., Belsito D.V., Hill R.A., Klaassen C.D., Liebler D.C., Shank R.C., Slaga T.J., Snyder P.W., Andersen F.A., Heldreth B. // *Int. J. Toxic.* 2018. Vol. 37. P. 28. doi 10.1177/1091581818773354
4. Bengani-Lutz P., Converse E., Cebe P., Asatekin A. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017. Vol. 24. N 9. P. 20859. doi 10.1021/acsami.7b04884
5. Pat. US 9963425B2 (2018).
6. Li L., Wang H., Jin Y., Wang P., Jia D. // *ChemistrySelect.* 2019. Vol. 4. N 39. P. 11455. doi 10.1002/slct.201902555.
7. Amiraslani B., Sabouni F., Abbasi S., Nazem H., Sabet M. // *Iran Biomed. J.* 2012. Vol. 2. N 16. P.84. doi 10.6091/IBJ.1012.2012
8. Nogales L., Jiménez L.L., Abarca L.E., Gil M.M. // *Int. J. Pharm. Comp.* 2020. Vol. 24. N 5. P. 358.
9. Gu Y.H., Liu H.W., Dong X.H., Ma Z.Z., Li Y.X., Li L., Shen J. // *Rare Metals.* 2022. Vol. 41. N 2. P. 700. doi 10.1007/s12598-021-01807-z
10. Lu M., Yu S., Wang Z., Xin Q., Sun T., Chen X., Liu Z., Chen X., Weng J., Li J. // *Eur. Polymer J.* 2020. Vol. 134. P. 109821. doi 10.1016/j.eurpolymj.2020.109821
11. Chien H. W., Lin H.Y., Tsai C.Y., Chen T.Y., Chen W.N. // *Polymers.* 2020. Vol. 12. N 9. P. 2008. doi 10.3390/polym12092008
12. Lin X., Jain P., Wu K., Hong D., Hung H.C., O'Kelly M.B., Jiang S. // *Langmuir.* 2018. Vol. 35. N 5. P. 1544. doi 10.1021/acs.langmuir.8b02540
13. Давлетишина Н.В., Долгова Д.Р., Ермакова Е.А., Давлетишин Р. Р., Султанова Д.Р., Стойков И.И., Черкасов Р.А. // *ЖОХ.* 2022. Т. 92. С. 1932; Davletshina N.V., Ermakova E.A., Dolgova D.R., Davletshina R.R., Sultanova D.R., Stoikov I.I., Cherkasov R.A. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2022. Vol. 92. P. 2653. doi 10.1134/S1070363222120143
14. Davletshina N., Khabibullina A., Davletshin R., Ivshin K., Kataeva O., Cherkasov R. // *J. Organomet. Chem.* 2021. Vol. 951. P. 121996. doi 10.1016/j.jorganchem.2021.121996
15. Davletshina N., Khabibullina A., Ushakova J., Davletshin R., Islamov D., Usachev K., Cherkasov R. // *J. Organomet. Chem.* 2020. Vol. 916. P. 121267. doi 10.1016/j.jorganchem.2020.121267
16. Давлетишина Н.В., Долгова Д.Р., Ермакова Е.А., Давлетишин Р.Р., Ившин К.А., Черкасов Р.А. // *ЖОХ.* 2022. Т. 92. Вып.7. С. 1052; Davletshina N.V., Dolgova D.R., Ermakova E.A., Davletshin R.R., Ivshin K.A., Cherkasov R.A. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2022. Vol. 92. N 7. P. 1221. doi 10.1134/S1070363222070076
17. Гарифзянов А.Р., Давлетишина Н.В., Ахмадуллин Л.И., Сафиуллин И.Т., Черкасов Р.А. // *ЖОХ.* 2018. Т. 88. Вып. 11. С.1923; Garifzyanov A.R., Davletshina N.V., Akhmadullina L.I., Safiullin I.T., Cherkasov R.A. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2018. Vol. 88. N 11. P. 2445. doi 10.1134/S1070363218110324
18. Tetko I.V., Tanchuk V.Y., Kasheva T.N., Villa A.E.P. // *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 2001. N 41. P. 246. doi 10.1021/ci000393l
19. Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software V11.02. 2018
20. Gayneev A., Davletshin R., Galkina I., Davletshina N., Sedov A., Mirkhuzina M., Kuchaev E., Islamov D. // *PSSR Elem.* 2021. Vol. 197. N 5–6. P. 654. doi 10.1080/10426507.2021.2021527
21. Davletshin R., Gayneev A., Ermakova E., Davletshina N., Galkina I., Ivshin K., Shulaeva M., Pozdeev O. // *Mendelev Commun.* 2022. Vol. 32. N 2. P. 180. doi 10.1016/j.mencom.2022.03.009
22. Davletshina N., Ermakova E., Dolgova D., Davletshin R., Ivshin K., Fedonin A., Stoikov I., Cherkasov R. // *Inorg. Chim. Acta.* 2023. Vol. 545. P. 121245. doi 10.1016/j.ica.2022.121245
23. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: ИЛ, 1963. 590 с.
24. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: ВШ, 1971. 264 с.
25. Davletshina N.V., Ermakova E.A., Dolgova D.R., Davletshin R.R., Shulaeva M.P., Stoikov I.I., Gareev B.I., Cherkasov R.A. // *Mendelev Commun.* 2023. Vol. 33. N 5. P. 627 doi 10.1016/j.mencom.2023.09.012
26. Hanwell M.D., Curtis D.E., Lonie D.C., Vandermeersch T., Zurek E., Hutchison G.R. // *J. Cheminform.* 2012. Vol. 4. Is. 1. P. 17. doi10.1186/1758-2946-4-17
27. Kolb H.C., Finn M.G., Sharpless K.B. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001. Vol. 40. P. 2004. doi 10.1002/1521-3773
28. МОРАС 2016. Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, USA.
29. Stewart J.J.S. // *J. Mol. Model.* 2013. Vol. 19. N 1. P. 1. doi 10.1007/s00894-012-1667-x

Membrane Transport of Polyfunctional Alkyl (*N*-Alkyl-*N,N*-dioctylammoniomethyl)phosphonates

N. V. Davletshina^{a,*}, E. A. Ermakova^a, A. R. Khabibullina^a, D. R. Dolgova^a,
T. R. Gimadiev^a, R. R. Davletshin^a, I. I. Stoykov^a, and R. A. Cherkasov^a

^a Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan, 420088 Russia

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

Received July 19, 2023; revised October 20, 2023; accepted November 7, 2023

The membrane transport properties of phosphorylated betaines in relation to mono- and polyfunctional carboxylic acids were studied. The structure of transferred H-complexes was discussed; using IR spectroscopy, the main coordination centers of carriers were revealed. Using the method of quantum chemical calculations, the relationship between the amount of substrate flux, their lipophilicity and the structure of the resulting H-complexes was shown.

Keywords: membrane transport, organic acids, phosphorylated betaines, H-complexes, quantum chemical calculations