

СИНТЕЗ, ТРАНСПОРТНЫЕ И ИОНОФОРНЫЕ СВОЙСТВА α,ω -ДИФОСФОРИЛИРОВАННЫХ АЗАПОДАНДОВ: XII.¹ МЕМБРАННЫЙ ТРАНСПОРТ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ ДИФОСФОРИЛИРОВАННЫМИ ДИАМИНАМИ И ДИАЗАПОДАНДАМИ

© 2019 г. Н. В. Давлетшина*, И. Р. Насыров, А. Р. Хабибуллина, Р. Р. Давлетшин, А. З. Гайнуллин, Р. А. Черкасов

*Казанский федеральный университет, ул. Кремлевская 18, Казань, 420008 Россия
e-mail: kurnosova.nataliya@yandex.ru

Поступило в Редакцию 24 мая 2019 г.
После доработки 24 мая 2019 г.
Принято к печати 30 мая 2019 г.

Изучены мембранно-транспортные свойства фосфорилированных диаминов по отношению к моно- и полифункциональным карбоновым кислотам. Обсуждается строение переносимых Н-комплексов; в ряде случаев обнаруживается зависимость эффективности трансмембранного переноса органических кислых субстратов от строения мембранных переносчиков и их комплексов с последними. Оценена взаимосвязь между величиной потока некоторых субстратов и смещением полос поглощения характеристичных групп, а также изменением их интенсивности в ИК спектрах их комплексов с переносчиками по сравнению с соответствующими спектрами субстратов и переносчиков.

Ключевые слова: дифосфорилированные диамины, азаподанды, мембранная экстракция, аминоксфорильный переносчик

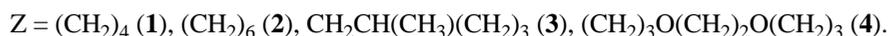
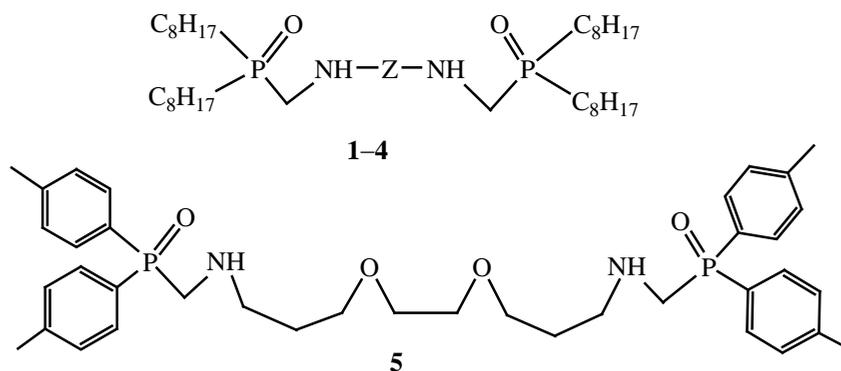
DOI: 10.1134/S0044460X19120163

Инновационные методы извлечения, сепарации и концентрирования субстратов природного и техногенного происхождения базируются, прежде всего, на использовании технологий межфазного жидкостного и мембранного транспорта, которые, в свою очередь, требуют постоянного расширения ассортимента переносчиков – комплексообразователей. К их числу относятся многочисленные органические производные азота и фосфора различной координации, содержащие также и разнообразные по структуре функциональные группы, способные связывать переносимые объекты. Среди широко используемых в экстракционных технологиях комплексообразующих реагентов

особое внимание привлекают ациклические аналоги краун-эфиров – поданды. К ним принадлежат и снабженные разнообразными по структуре и свойствам функциональными группами фосфорилированные поданды, проявившие себя как эффективные комплексообразователи ионов металлов [2–4]. Относящиеся к этому структурному типу фосфорилированные диамины и диазаподанды с концевыми азотсодержащими электронодонорными группировками проявили себя как эффективные комплексообразующие агенты по отношению к одно-, двух- и трехзарядным ионам металлов, а также к минеральным кислотам. Поэтому они нашли применение в качестве жидкостных и мембранных экстрагентов субстратов различной природы [5–7]. Ранее [8] нами были

¹ Сообщение XI см. [1].

Схема 1.



впервые изучены мембранно-транспортные свойства некоторых фосфорилированных диазаподандов по отношению к органическим субстратам – моно- и полифункциональным карбоновым кислотам.

В настоящей работе приведены результаты исследования мембранно-транспортных свойств по отношению к ряду полифункциональных карбоновых кислот структурных аналогов α,ω -дифосфорилированных азаподандов – α,ω -дифосфорилированных диаминов **1–3** и дифосфорилдиазаподанда **4**, липофильных переносчиков, содержащих октильные заместители у атомов фосфора и различающиеся природой линкера *Z* (схема 1). По нашему предположению, варьирование длины и природы углеводородного линкера между атомами азота позволит выявить некоторые взаимосвязи между структурой переносчиков и их способностью связывать разнообразные кислые органические субстраты. Для сравнения мы также изучили мембранно-транспортные свойства по отношению к обсуждаемым субстратам нового дифосфорилированного диазаподанда **5** с *n*-толильными группами у атома фосфора, который, являясь структурным аналогом дифосфорилдиаминов **1–3**, был синтезирован на основе реакции Кабачника–Филдса [5, 6].

Процесс трансмембранного переноса осуществлялся с использованием жидких поддерживаемых мембран, импрегнированных растворами переносчиков **1–5**, молекулы которых, находясь в жидкой мембране, потенциально способны взаимодействовать с переносимым субстратом благодаря наличию в их структуре двух амино-

фосфорильных фрагментов, содержащих электронодонорные атомы кислорода и азота. Ранее было показано, что транспорт протонодонорных субстратов (органических кислот) происходит с образованием Н-комплексов между переносимым субстратом и молекулой переносчика, содержащей основные группы [7, 8]. Мы полагаем, что ввиду высокой основности двух аминофосфорильных фрагментов исследуемых переносчиков **1–5**, мембранный перенос будет происходить по такому же механизму. Вместе с тем донорные атомы кислорода полиэфирной цепочки в переносчиках **4** и **5** также могут принимать участие в образовании водородной связи с молекулой субстрата, что может внести свой дополнительный вклад в величины потоков переноса. При оценке взаимосвязи между структурой и транспортными свойствами переносчиков нужно иметь в виду, что эффективность переноса зависит от скорости связывания переносчика с субстратом, от прочности образующегося комплекса и от скорости рекстракции в принимающую фазу. Принимая во внимание все вышесказанное, можно заметить, что какие-либо простые зависимости структура–свойство выявляются нечасто. Последовательная замена структуры остова молекул экстракционных реагентов **1–5** позволяет, на наш взгляд, сделать определенные суждения о влиянии строения аминофосфорильного переносчика на величину потока субстрата. В качестве мембранного растворителя был использован малорастворимый в воде и нелетучий 1,2-дихлорбензол. Результаты эксперимента представлены в табл. 1.

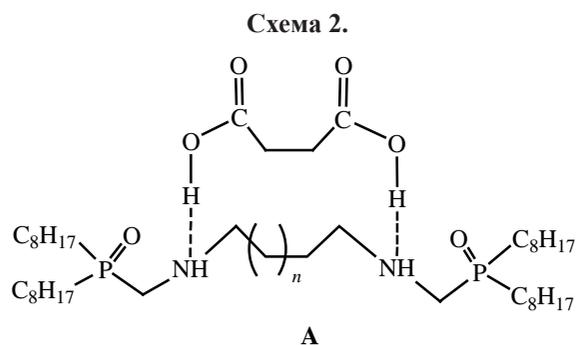
Таблица 1. Потоки трансмембранного переноса (J_i) карбоновых и гидроксикарбоновых кислот, индуцированного переносчиками **1–5**, и транспорта кислот в отсутствие переносчиков (J_0)

Кислота	J_0 , моль/(мин·м ²)	$J_i \times 10^5$, моль/(мин·м ²)					log <i>P</i>
		1	2	3	4	5	
Муравьиная	9.7×10^{-5}	479.3±44.8	465.3±38.0	365.3±38.5	245.3±25.0	3.7±0.4	-0.54
Уксусная	1.6×10^{-4}	273.7±18.6	325.7±20.8	255.3±19.0	263.0±25.9	10.7±1.1	-0.31
Пропионовая	1.9×10^{-3}	479.7±14.1	567.0±16.3	528.0±60.3	471.3±40.5	a	0.26
<i>n</i> -Бутановая	1.1×10^{-2}			a			0.79
Щавелевая	2.2×10^{-8}	0.02±0.001	a	16.7±1.5	1.2±0.09	1.6±0.2	-1.08
<i>d,l</i> -Миндальная	7.6×10^{-3}	159.3±6.3	120.7±11.7	77.0±6.6	81.3±2.9	22.2±1.5	0.53
Малоновая	2.5×10^{-8}	124.3±12.5	8.3±0.3	253.7±1.4	158.7±20.7	145.0±13.1	-0.94
Янтарная	3.4×10^{-7}	3200.0±14.3	2220.0±14.3	2206.7±87.2	182.0±7.6	35.4±2.7	-0.58
Глутаровая	3.0×10^{-7}	171.7±1.4	216.0±4.3	180.0±23.7	241.3±2.9	2.5±0.1	-0.96
Виноградная	5.3×10^{-10}	2.4±0.01	0.8±0.02	103.7±1.4	0.3±0.01	1.7±0.1	-1.08
<i>d</i> -Винная	1.3×10^{-9}	0.14±0.005	a	105.3±14.6	0.08±0.0007	a	
<i>d,l</i> -Яблочная	1.6×10^{-9}	19.8±0.1	0.2±0.007	79.7±3.0	107.7±2.9	0.3±0.007	-1.26
Лимонная	2.3×10^{-9}	11.4±0.8	3.3±0.09	71.7±0.7	71.1±0.4	0.1±0.006	-1.72
Аскорбиновая	2.3×10^{-7}	1.13±0.06	1.1±0.05	266.7±3.8	184.0±16.3	0.5±0.02	-1.07

^a $J_i \approx J_0$.

Благодаря своей растворимости в мембранной фазе, органические субстраты способны переходить через импрегнированные жидкие мембраны, содержащие только мембранный растворитель, в соответствии с технологией неиндуцированного пассивного транспорта. Для оценки вклада неиндуцируемого переноса нами предварительно были определены потоки всех используемых субстратов через мембрану, пропитанную только мембранным растворителем – 1,2-дихлорбензолом; их величины приведены в табл. 1. Эффективность неиндуцируемого транспорта определяется в основном липофильностью субстратов, количественной характеристикой которой является значение log*P* – константа распределения вещества между водой и октан-1-олом [11, 12]. В наших экспериментах график зависимости log*J*₀ от log*P* представляет собой линейную зависимость с коэффициентом корреляции $R = 0.913$, при этом обнаруживается тенденция увеличения потока с ростом липофильности субстратов.

Потоки холостых опытов в ряду моноосновных кислот значительно увеличиваются (от 9.7×10^{-5} до 1.1×10^{-2}) в порядке возрастания длины их углеводородной цепочки, что находится в соответствии с ростом значений log*P* (увеличением липофильности субстратов). Для *n*-бутановой кислоты значения потоков для переносчиков **1–5** практически не меняются и близки к J_0 , что свидетельствует об определяющей роли неиндуцированного пассивного транспорта. Данный эффект нами был обнаружен и ранее в случае переноса *n*-бутановой кислоты фосфорилированными диазаподандами [8]. Значение потока холостого опыта для пропионовой кислоты также имеет достаточно высокое значение, в то время как для муравьиной и уксусной кислот значение J_0 вносит небольшой вклад в перенос субстрата. Сравнивая величины потока одноосновных кислот фосфорилированными диаминами **1–3** и фосфорилированным диазаподандом **4**, можно видеть, что природа линкера *Z* не вносит весомый вклад в перенос субстратов – ве-



личины потоков меняются незначительно. В то же время замена донорных алкильных заместителей у атомов фосфора на акцепторные *n*-толильные приводит к значительному снижению потоков моноосновных субстратов ввиду снижения электронной плотности на донорных атомах кислорода и азота аминфосфорильных фрагментов молекулы. Понижение величины потока оказывается настолько сильным, что выравнивание величины J_0 холостого опыта и J_i происходит уже при переносе пропионовой кислоты.

Из-за большего числа кислородных атомов в своем составе *d,l*-миндальная кислота по своим липофильным свойствам немного уступает *n*-бутановой, и для нее наблюдается большая величина потока в холостом опыте, 7.6×10^{-3} моль/(мин·м²). Высокая роль неиндуцируемого транспорта вносит более заметную погрешность в определение потока этой кислоты, следовательно, трудно сделать какие-либо выводы о закономерностях ее переноса в контексте взаимосвязи структура–свойство. Однако и здесь для переносчика **5** проявляется эффект акцепторной *n*-толильной группы – значение J_i в 4 раза ниже соответствующего значения для его ближайшего аналога **4**.

Потоки двухосновных кислот (щавелевой, малоновой и глутаровой) оказываются ниже, чем для моноосновных, что может быть связано с наличием в их молекулах двух карбоксильных групп, которые снижают липофильность молекулы субстрата и затрудняют диффузию образуемых ими комплексов в мембрану. Щавелевая кислота образует нерастворимые в 1,2-дихлорбензоле комплексы: было зафиксировано выпадение осадка на мембране в ходе проведения экспериментов, что нами отмечалось и ранее для аминфосфорильных переносчиков [5, 8]. Потоки переноса глутаровой

кислоты практически не зависят от длины линкера *Z* переносчиков **1–3**. Наиболее эффективным переносчиком малоновой кислоты выступает дифосфориламин **3**, однако в данном случае нельзя делать вывод о селективности переноса этого субстрата ввиду близости значений его потока с таковым глутаровой кислоты. Крайне низкое значение потока малоновой кислоты наблюдается для фосфорилированного диамина **2**, в котором атомы азота расположены на большем расстоянии между собой по сравнению с переносчиками **1** и **3**. Возможно, что этот эффект связан с изменением структуры комплексов этого соединения, в которых может быть иным соотношение лиганд–субстрат. Соединения **4** и **5** переносят малоновую кислоту с практически одинаковой эффективностью. Небольшая разница в величинах потока диаминных переносчиков **1–3** и азаподандов **4** и **5** при переносе простых незамещенных дикарбоновых кислот свидетельствует о незначительной роли полиэфирных атомов кислорода в образовании Н-комплексов. По-видимому, ввиду высокой основности атомов азота аминфосфорильных фрагментов молекул переносчиков, именно они вносят основной вклад в процесс комплексообразования.

Нами была обнаружена высокая эффективность и селективность переноса янтарной кислоты фосфорилированными диаминами и, в особенности – переносчиком **1**, что дает основание предполагать образование в мембранной фазе симметричного комплекса **A**, в котором связывание субстрат–переносчик происходит в соотношении 1:1 (схема 2).

При использовании фосфорилированных азаподандов какой-либо селективности по янтарной кислоте не наблюдается; очевидно, при значительной удаленности аминфосфорильных фрагментов друг от друга подобные комплексы нестабильны, что приводит, возможно, к изменению их стехиометрии. Отметим проявление эффекта электроакцепторной *n*-толильной группы при транспорте янтарной кислоты, проявляющегося в низком значении величины ее потока.

Значительно менее эффективно по сравнению с моно- и двухосновными кислотами переносчиками **1**, **2** и **5** переносятся субстраты, содержащие дополнительные гидрофильные гидрокси- и карбоксигруппы – виноградная, *d*-винная, *d,l*-яблочная, лимонная и аскорбиновая кислоты. Возникновение

Таблица 2. Полосы поглощения характеристичных групп в ИК спектрах переносчиков 2–4 и комплексов переносчик–субстрат

Кислота	Комплекс переносчик–кислота									
	2			3			4			
	$\delta_{P=O}$	$\nu_{C(O)OH}$	$\nu^{as}_{COO^-}$	$\delta_{P=O}$	$\nu_{C(O)OH}$	$\nu^{as}_{COO^-}$	$\delta_{P=O}$	ν_{C-O-C}	$\nu^{as}_{COO^-}$	$\nu_{C(O)OH}$
Переносчик	1147	–	–	1154 ш	–	–	1140	1119	–	–
Уксусная	1147	1711	–	1150	1713	–	1138	1119	–	1713
Янтарная	1127	1711	–	1134	1715	1560	1121 ш		1560 ш	1714
<i>d</i> -Винная	1160 ш	1730	–	1154	1721 ш	1618 ш	1122 ш		1600 ш	1714
Виноградная	1147, 1126	1700	1639	1154	1721 ш	1612 ш	1123 ш		1600	1714
<i>d,l</i> -Яблочная	1147	1715	1592	1124	1719	1600	1137	1119	1580 ш	1717
Лимонная	1147	1714	1607	1146	1702	1644	1121		1576	1715
Аскорбиновая	1147	–	–	1147	–	–	1134	1113	–	–

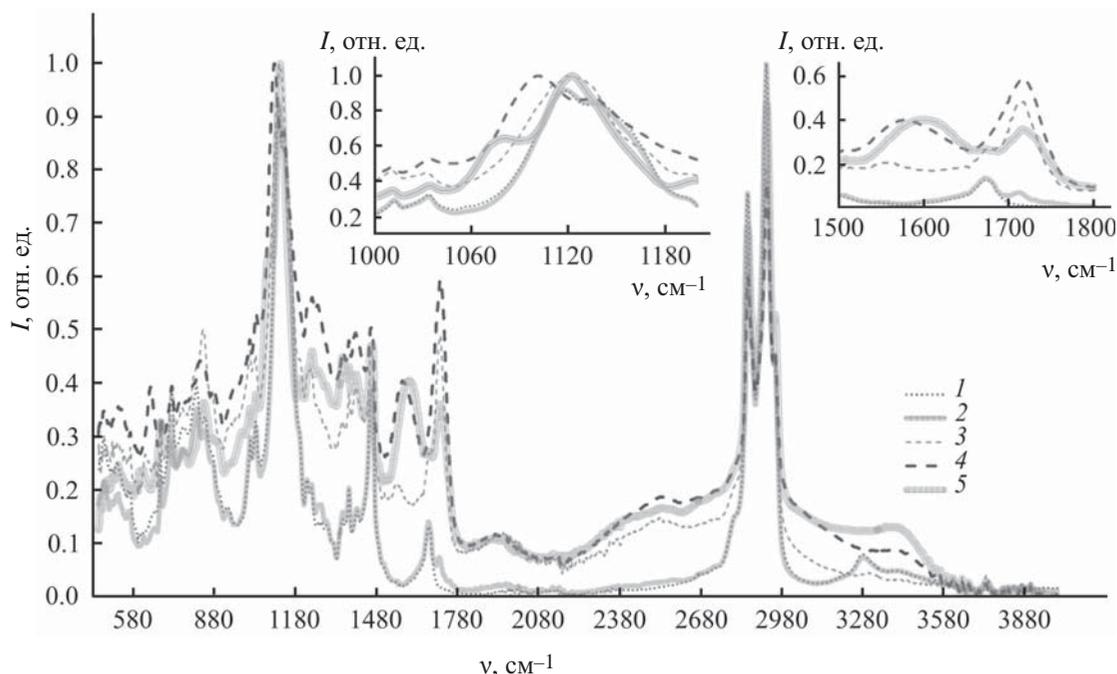
Н-комплексов протонодонорных функциональных групп этих оксикислот с молекулами воды, очевидно, создает дополнительное препятствие для их транспорта из отдающей в мембранную фазу [8]. При переходе от *d,l*-яблочной к виноградной (*d*-винной) кислоте появление второй гидроксильной группы в молекуле негативно сказывается на потоках их переноса и при использовании переносчика 4, что подтверждает наше предположение о роли дополнительных гидроксильных групп, снижающих эффективность трансмембранного транспорта. Значительное падение потока при переходе от янтарной кислоты к гидроксикарбоновым наблюдается и для переносчика 3, хотя оно и менее выражено, чем для его структурных аналогов 1 и 2.

Снижение величин потоков гидроксикислот при переходе от содержащего липофильные октильные заместители переносчика 4 к его аналогу с *n*-толильными группами 5 лишний раз свидетельствует о положительной роли электронодонорных алкильных групп у атома фосфора в образовании переносимого комплекса, что было обсуждено выше.

Интересно отметить, что различные по своей природе переносчики 3 и 4 демонстрируют близкую эффективность переноса *d,l*-яблочной и виноградной кислот (*d*-винной), однако при переносе янтарной кислоты такого сходства не обнаруживается. По нашему предположению, гидроксильная

группа *d,l*-яблочной кислоты образует дополнительную водородную связь с полиэфирным атомом кислорода переносчика 4, что увеличивает прочность образуемого комплекса и облегчает его транспорт через мембрану. Введение же второй гидроксильной группы в молекулу виноградной (*d*-винной) кислоты негативно сказывается на величине потока, очевидно, ввиду образования Н-комплекса с молекулой воды в отдающей фазе.

Для проверки наших предположений, мы провели жидкостную экстракцию переносчиков 2, 3 и 4 в системе 1,2-дихлорбензол-вода и регистрировали ИК спектры органической фазы после экстракции. В табл. 2 представлены сдвиги характеристичных полос поглощения для переносчиков 2–4 и их комплексов с кислотами [13, 14]. Согласно данным ИК-спектрального исследования (табл. 2), уксусная кислота слабо экстрагируется в органическую фазу: наблюдается лишь сигнал небольшой интенсивности в области 1714 см^{-1} (см. рисунок), характерный для димеров алифатических кислот и принадлежащий C=O группе кислоты. В целом же ИК спектр органической фазы практически идентичен таковому переносчика 4 в 1,2-дихлорбензоле. Та же ситуация наблюдается и для переносчиков 2 и 3: протофильные группы NH и P=O не участвуют во взаимодействии с уксусной кислотой, не наблюдается также и смещения полосы поглощения C–O–C переносчика 4. Наличие же



ИК спектры пробы органической фазы (1,2-дихлорбензол) после экстракции кислот переносчиком **4**. 1 – переносчик **4**, 2 – переносчик **4**–уксусная кислота, 3 – переносчик **4**–янтарная кислота, 4 – переносчик **4**–яблочная кислота, 5 – переносчик **4**–винная кислота.

малоинтенсивных сигналов карбоксильной группы кислоты в спектрах при отсутствии смещения характеристических полос групп NH и P=O всех переносчиков и C–O–C-группы реагента **4** связано с растворением субстратов в 1,2-дихлорбензоле. Таким образом, предположение о высоком вкладе неидуцируемого переноса в величину потока моноосновных кислот подтверждается.

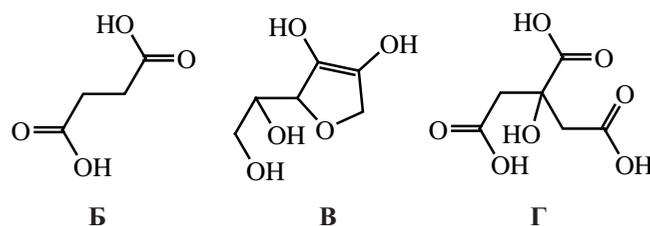
В ИК спектре комплекса диазаподанда **4** с гидроксикислотами (см. рисунок), в отличие от экстракции уксусной кислоты, наблюдается смещение полосы группы P=O и в некоторых случаях происходит ее слияние с полосой поглощения группы C–O–C, что свидетельствует об участии этих функций в связывании с гидроксикислотами.

В табл. 2 колебания карбоксильной группы представлены в виде двух полос поглощения: $\nu_{\text{C(O)OH}}$ – поглощение свободной группы C=O (1700–1730 cm^{-1}), не связанной с переносчиком посредством водородной связи C=O...H–N, но не исключающей наличие водородного связывания примыкающей к ней гидроксильной группы, и $\nu^{\text{as}}_{\text{COO}^-}$ – асимметричные колебания карбоксилат-аниона (1560–1644 cm^{-1}). При этом наличие последней в спектре комплекса свидетельствует о

практически полном отрыве протона от молекулы кислоты и, следовательно, прочном водородном связывании с переносчиком – протонировании последнего. Поглощение группы C=O в ИК спектрах янтарной и *d,l*-яблочной кислот находятся в области 1680 cm^{-1} и свидетельствует о наличии внутримолекулярных водородных связей в их молекулах (частоты поглощения характеристичных групп самих кислот в таблице не представлены); в ИК спектрах комплексов этих кислот с переносчиками аналогичная полоса обнаруживается при 1700–1730 cm^{-1} .

Для эффективного транспорта кислот необходимо, чтобы комплекс переносчик–субстрат разрушался на границе мембрана–принимающий раствор, поэтому полный перенос протона от кислоты к переносчику, имеющему основной центр, будет негативно сказываться на величинах потока субстратов. Наличие полосы поглощения $\nu^{\text{as}}_{\text{COO}^-}$ в спектрах комплексов, свидетельствует именно о такого рода кислотно-основном взаимодействии субстрата с аминогруппой переносчика **4**, что и может являться причиной низкого значения величины потока кислых субстратов. Вместе с тем появление в ИК спектре полосы поглощения

Схема 3.



$\nu_{\text{C(O)OH}}$ может свидетельствовать о наличии водородного связывания между гидроксильной группой в составе карбоксильной и основными центрами переносчика, но не о депротонировании кислоты и образовании карбоксилат-аниона. Нами также было отмечено изменение формы и уширение полос поглощения в области $3000\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ в комплексах, однако отнести ее к колебаниям конкретных связей и тем более обозначить величину смещения полос их поглощения не представляется возможным, поскольку в этой области спектра проявляются полосы NH-групп переносчиков и гидроксигрупп самих кислот; к тому же при этом значительное уширение сигналов, вероятно, связано с образованием многочисленных водородных связей.

Таким образом, сопоставив данные ИК спектров комплексов переносчика **4** с гидроксикислотами с изменением величин потоков соответствующих гидроксикислот в ряду $J_{\text{янт}} > J_{\text{ябл}} > J_{\text{вин}}$ можно отметить, что появление в спектре полосы поглощения $\nu^{\text{as}}_{\text{COO}^-}$ свидетельствует об образовании прочного H-комплекса между переносчиком **4** и кислотой, что приводит к снижению величины потока последней. Появление же в ИК спектре полосы поглощения $\nu_{\text{C(O)OH}}$, как уже обсуждалось выше, свидетельствует о наличии водородного связывания между гидроксилом карбоксильной группы и протоноакцепторными группами переносчика, что благоприятствует трансмембранному переносу. Следовательно, в зависимости от соотношения интенсивностей этих двух полос поглощения, отражающих характер связывания, поток кислот будет варьироваться в ту или иную сторону.

Как указывалось выше, и было отмечено нами ранее при изучении транспортных свойств фосфорилированных диазаподандов [10], *d*-винная кислота во всех случаях переносится хуже, чем виноградная. Мы сравнили ИК спектры органической

фазы после проведения жидкостной экстракции *d*-винной и виноградной кислот переносчиками **2–4** в 1,2-дихлорбензоле. Необходимо отметить, что во всех случаях, кроме экстракции виноградной кислоты переносчиком **3**, наблюдалось выпадение части образующихся комплексов в осадок. В этом случае смещение полос поглощения регистрировали для растворов комплексов в 1,2-дихлорбензоле после удаления осадка. Образование нерастворимых в 1,2-дихлорбензоле комплексов исследуемых переносчиков с *d*-винной и виноградной кислотами может являться одной из причин низких значений их потока.

Комплекс виноградной кислоты с переносчиком **3**, как уже отмечалось выше, растворяется в органической фазе и не выпадает в осадок, однако поток виноградной кислоты, переносимой этим реагентом все же уступает по величине таковому для двухосновных кислот, не содержащих гидроксильных групп в молекуле. Это лишний раз свидетельствует о наличии вклада в величину потока явления, упомянутого выше, которое можно обозначить как эффект дополнительных гидроксильных групп. Вследствие уменьшения концентрации комплексов в 1,2-дихлорбензоле из-за выпадения в осадок некоторой их доли, в ИК спектрах этих растворов отмечается низкая интенсивность полос поглощения характеристичных групп, а также появление шумовых линий. Несмотря на это, во многих спектрах вполне отчетливо прослеживается полоса поглощения карбоксилат-аниона (табл. 2). Можно отметить сходство ИК спектров комплексов переносчик **3–d**-винная и переносчик **3–**виноградная кислоты, при этом величины потоков переноса этих кислот обсуждаемым переносчиком имеют одинаковое значение. Похожи и спектры комплексов переносчиков **2** и **3** с *d*-винной кислотой, что очевидно обусловлено сходством структуры реагентов. Как следует из данных табл. 2, в спектре переносимого комплекса переносчика

2 с *d*-винной кислотой обнаруживается смещение полосы поглощения деформационных колебаний группы P=O на 13 см^{-1} . В то же время в спектре комплекса переносчика **2** с виноградной кислотой проявляются две полосы поглощения. Одна из них, наблюдаемая при 1147 см^{-1} , характерна для несвязанной P=O-группы и идентичная таковой в спектре самого переносчика. Другая, находящаяся при 1126 см^{-1} , относится к группе P=O, вступившей в водородное связывание с молекулой кислоты.

Потоки переноса аскорбиновой кислоты экстрагентами **1**, **2** и **5** невелики, в то время как соединения **3** и **4** проявляют селективность по этому субстрату. Причина этого явления, возможно, заключается в том, что согласно данным табл. 2 в комплексе переносчик **2**–аскорбиновая кислота группа P=O не участвует в связывании. Напротив, в спектрах комплексов с переносчиками **3** и **4** наблюдается смещение полос поглощения групп P=O и C–O–C.

Показателен тот факт, что для переносчиков **1–3** эффективность и селективность мембранного транспорта наблюдается только для янтарной кислоты. По нашему предположению, это может быть обусловлено комплементарностью структур переносчиков и этого субстрата, приводящей к образованию комплекса переноса типа **A**. В этой связи обращает на себя внимание то обстоятельство, что транспорт некоторых гидроксикислот, в особенности аскорбиновой и лимонной, как и упомянутой выше янтарной, переносчиками **3** и **4** характеризуется довольно высокими значениями потоков переноса; такое явление для процессов экстракции оксикислот моно- и дифосфорилированными аминами ранее нами не наблюдалось.

Одно из возможных объяснений этого феномена состоит в определенном структурном сходстве янтарной (**B**), аскорбиновой (**B**) и лимонной (**Г**) кислотами (схема 3): все они характеризуются наличием в них четырехуглеродного остова, соединяющего терминальные гидроксильные группы, очевидно, связывающие субстрат с протонакцепторными центрами переносчиков.

Однако высокая эффективность и селективность транспорта янтарной кислоты, безусловно, обязана отсутствию упомянутого выше эффекта дополнительных гидроксильных групп. Структура

двух других обсуждаемых здесь кислых субстратов, хоть, вероятно, и комплементарна таковой переносчиков **3** и **4**, однако наличие в их молекулах дополнительных гидроксильных групп, нивелирует эти структурные соответствия, предопределяя тем самым определенное снижение эффективности трансмембранного переноса.

Таким образом, осуществленное нами исследование мембранно-транспортных свойств нового типа липофильных мембранных экстрагентов – дифосфорилированных диаминов и диазаподандов по отношению к кислым органическим субстратам позволило выявить хорошо прослеживаемую зависимость величины потока переноса от структурных особенностей переносчиков. Сопоставление данных об эффективности трансмембранной экстракции обсуждаемых субстратов с результатами ИК-спектрального изучения участников мембранного процесса позволяет сделать обоснованные прогностические выводы относительно выбора комплементарных пар субстрат–переносчик и создает предпосылки для направленного синтеза новых экстрагентов субстратов различной структуры. В свою очередь, полученные в настоящей работе новые результаты вселяют надежду на расширение ассортимента имеющихся и создание новых высокоэффективных и селективных экстрагентов, перспективных для создания инновационных технологий извлечения, концентрирования и разделения объектов природного и техногенного происхождения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали растворители марок ЧДА и ХЧ, которые при необходимости подвергали очистке по стандартным методикам [15], 1,2-дихлорбензол и 1,10-диамино-4,7-диоксаоктан (Acros Organics), *n*-толуолсульфокислоту (97.5%).

Спектры ЯМР ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ регистрировали на приборе Bruker AVANCE 400 с рабочей частотой 400, 100 и 160 МГц соответственно. Химические сдвиги определяли относительно сигналов остаточных протонов дейтерированного ацетонитрила. ИК спектры регистрировали на спектрометре Perkin Elmer UATR Two ($4000\text{--}450\text{ см}^{-1}$).

Методы синтеза и спектральные данные переносчиков **1–3** описаны в работах [5, 6].

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.

***N,N'*-Бис(ди-*пара*-толилфосфорилметил)-1,10-диамино-4,7-диоксаоктан (5)**. Смесь 3.9 г параформа, 11.5 г 1,10-диамино-4,7-диоксаоктана, 29.9 г ди(*n*-толил)фосфинистой кислоты, 1 г *пара*-толуолсульфокислоты и 60 мл толуола перемешивали при 60°C около 0.5 ч, затем кипятили 3 ч. Добавляли 1 г карбоната калия, и смесь перемешивали несколько минут. Полученную смесь пропускали через прокаленный оксид алюминия, растворитель удаляли. К остатку добавляли 6 г щавелевой кислоты в диэтиловом эфире. Осадок отфильтровывали на фильтре Шотта и кипятили в среде 1,4-диоксана 2 ч. Полученную соль обрабатывали водным раствором щелочи. Очищенный продукт экстрагировали бензолом, который затем удаляли. Выход 54% (23 г), густое масло. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1116 (C–O–C), 1171 (P=O), 3352 (N–H). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.63 квинтет [4H, (NCH₂CH₂CH₂O)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Гц], 2.26 с (2H, NH₂), 2.38 с (12H, CH₃), 2.70 т [4H, (NCH₂CH₂CH₂O)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Гц], 3.36–3.45 м [4H, (OCH₂CH₂CH₂N)₂; 4H, (OCH₂)₂; 4H, (PCH₂N)₂], 7.32 д. д (8H, CH₃CCH, $^4J_{\text{PH}} = 2.2$, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Гц), 7.65 д. д (8H, PCCH, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$, $^3J_{\text{PH}} = 10.9$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C {H}, δ_{C} , м. д.: 21.17 (CCH₃), 30.03 (NCH₂CH₂CH₂O), 49.12 д (NCH₂CH₂CH₂O, $^3J_{\text{CP}} = 13.8$ Гц), 49.60 д (NCH₂P, $^1J_{\text{CP}} = 80.9$ Гц), 69.63 (CH₂OCH₂CH₂CH₂), 70.41 (CH₂OCH₂CH₂), 117.92 (CCH₃C), 128.70 д (CHCHCP, $^1J_{\text{CP}} = 72.4$ Гц) 129.80 д (CHCHCP, $^3J_{\text{CP}} = 11.7$ Гц), 131.43 д (CHCP, $^3J_{\text{CP}} = 9.4$ Гц), 142.81 д (CH₃CCH, $^4J_{\text{CP}} = 2.5$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P : δ_{P} 29.4 м. д.

Изучение мембранной экстракции проводили в классической вертикальной ячейке с подвижным цилиндром. Принимающий раствор находился во внутреннем тефлоновом стакане, дном которого служила импрегнированная жидкая мембрана. В качестве матриц использовали мембраны на основе пористых тефлоновых фильтров на полиэфирной подложке Владипор МФФК-4 с размером пор 0.65 мкм; растворитель мембранной фазы – 1,2-дихлорбензол (Acros Organics). Изменение концентрации субстрата в принимающей фазе измеря-

ли 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:

$$J_i = c_S \cdot 1000 \cdot S_M / t \cdot V,$$

где c_S – изменение концентрации вещества в растворе во времени t [(моль/л)/·мин], V – объем принимающей фазы (8 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.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (№ 4.5888.2017/8.9).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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
2. Евреинов В.И., Баулин В.Е., Вострокнутова З.Н., Сафронова З.В., Крашакова И.Б., Сюндюкова В.Х., Цветков Е.Н. // Изв. АН. Сер. хим. 1991. № 9. С. 1992; Evreinov V.I., Baulin V.E., Vostroknutova Z.N., Safronova Z.V., Krashakova I.B., Syundyukova V.Kh., Tsvetkov E.N. // Bull. Russ. Acad. Sci. Div. Chem. Sci. 1992. Vol. 40. N 9. P. 1759. doi 10.1007/BF00960399
3. Евреинов В.И., Баулин В.Е., Вострокнутова З.Н., Бондаренко Н.А., Сюндюкова В.Х., Цветков Е.Н. // Изв. АН. Сер. хим. 1989. № 9. С. 1990; Evreinov V.I., Baulin V.E., Vostroknutova Z.N., Bondarenko N.A., Syundyukova V.Kh., Tsvetkov E.N. // Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci. 1990. Vol. 38. N 9. P. 1828. doi 10.1007/BF00957771
4. Евреинов В.И., Баулин В.Е., Вострокнутова З.Н., Цветков Е.Н. // Изв. АН. Сер. хим. 1993. № 8.

- C. 518; *Evreinov V.I., Baulin V.E., Vostroknutova Z.N., Tsvetkov E.N.* // Russ. Chem. Bull. 1994. Vol. 42. N 3. P. 472. doi 10.1007/BF00698434
5. *Черкасов Р.А., Гарифзянов А.Р., Талан А.С., Давлетишин Р.Р., Курносова Н.В.* // ЖОХ. 2009. Т. 79. Вып. 9. С. 1480; *Cherkasov R.A., Garifzyanov A.R., Talan A.S., Davletshin R.R.* // Russ. J. Gen. Chem. 2009. Vol. 79. N 9. P. 1835. doi 10.1134/S1070363209090114
 6. *Гарифзянов А.Р., Черкасов Р.А., Давлетишин Р.Р., Давлетишина 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
 7. *Гарифзянов А.Р., Давлетишин Р.Р., Давлетишина Н.В., Черкасов Р.А.* // ЖОХ. 2013. Т. 83. Вып. 2. С. 343; *Garifzyanov A.R., Davletshin R.R., Davletshina N.V., Cherkasov R.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2013. Vol. 83. N 2. P. 398. doi 10.1134/S1070363213020278
 8. *Гарифзянов А.Р., Давлетишина Н.В., Ахмадуллина Л.И., Гайнуллин А.З., Черкасов Р.А.* // ЖОХ. 2018. Т. 88. Вып. 7. С. 1171; *Garifzyanov A.R., Davletshina N.V., Akhmadullina L.I., Gaynullin A.Z., Cherkasov R.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N 7. P. 1462. doi 10.1134/S1070363218070186
 9. *Whitney D.C., Diamond R.M.* // J. Phys. Chem. 1963. Vol. 67. N 2. P. 209. doi 10.1021/j100796a002
 10. *Черкасов Р.А., Гарифзянов А.Р., Краснова Н.С., Черкасов А.Р., Талан А.С.* // ЖОХ. 2006. Т. 76. Вып. 10. С. 1603; *Cherkasov R.A., Garifzyanov A.R., Krasnova N.S., Cherkasov A.R., Talan A.S.* // Russ. J. Gen. Chem. 2006. Vol. 76. N 10. P. 1537. doi 10.1134/S1070363206100057
 11. *Collander R.* // Acta Chem. Scand. 1951. N 5. P. 774. doi 10.3891/acta.chem.scand.05-0774
 12. Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software V11.02. 2018.
 13. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул М.: ИЛ, 1963. 590 с.
 14. *Казыцына Л.А., Куплетская Н.Б.* Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: ВШ, 1971. 264 с.
 15. *Карякин Ю.В., Ангелов И.И.* Чистые химические вещества М.: Химия, 1974. 407 с.

Synthesis, Transport and Ionophoric Properties of α,ω -Diphosphorylated Azapodands: XII. Membrane Transport of Organic Acids with Diphosphorylated Diamines and Diazapodands

N. V. Davletshina*, I. R. Nasyrov, A. R. Khabibullina, R. R. Davletshin,
A. Z. Gainullin, and R. A. Cherkasov

Kazan Federal University, ul. Kremlyovskaya 18, Kazan, 420008 Russia
**e-mail: kurnosova.nataliya@yandex.ru*

Received May 24, 2019; revised May 24, 2019; accepted May 30, 2019

The membrane transport properties of phosphorylated diamines with respect to mono- and polyfunctional carboxylic acids were studied. Structure of the transferred H-complexes was discussed; in some cases, the dependence of the efficiency of transmembrane transfer of organic acid substrates on the structure of membrane carriers and their complexes with the latter was found. The relationship between the flow of some substrates and the shift of the absorption bands of characteristic groups, as well as the change in their intensity in the IR spectra of their complexes with carriers compared with the corresponding spectra of substrates and carriers, was estimated.

Keywords: diphosphorylated diamines, azapodands, membrane extraction, aminophosphoryl carrier