

СТРУКТУРА И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА БУТИЛ-[(N-БЕНЗИЛ-N,N-ДИБУТИЛАММОНИО)МЕТИЛ]-ФОСФОНАТА

© 2022 г. Н. В. Давлетшина^{а,*}, Д. Р. Долгова^а, Е. А. Ермакова^а, Р. Р. Давлетшин^а,
К. А. Ившин^а, Р. А. Черкасов^а

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

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

Поступило в редакцию 25 марта 2022 г.

После доработки 19 апреля 2022 г.

Принято к печати 21 апреля 2022 г.

Методом ИК спектроскопии изучены комплексы фосфорилированного бетаина – бутил-[(N-бензил-N,N-дибутиламмонио)метил]фосфоната, который, по данным рентгеноструктурного анализа, кристаллизуется в виде цвиттер-ионного соединения в пространственной группе $P21/c$ с одной молекулой воды. Комплексообразование с минеральными кислотами, а также с нитратами редкоземельных металлов протекает с участием фосфорильного фрагмента молекулы бетаина, в металлокомплексах в качестве противоиона выступает нитрогруппа.

Ключевые слова: бетаины, бутил-[(N-бензил-N,N-дибутиламмонио)метил]фосфонат, ИК спектроскопия, УФ спектроскопия, комплексообразование

DOI: 10.31857/S0044460X22070071, **EDN:** CQJJVS

Бетаины – цвиттер-ионные соединения – привлекают внимание химиков и специалистов в других областях науки [1–5]. Они могут быть использованы в качестве поверхностно-активных соединений [6], способны образовывать антимикробные полимерные пленки [7–10], находят применение в косметологии [11, 12], оказывают разнообразное терапевтическое действие [13–15], проявляют свойства композитных биоцидов [16]. Как биполярные ионы бетаины обладают способностью к самосборке под действием сильных диполь-дипольных взаимодействий, что было использовано для создания на их основе полимерных фильтрующих мембран с высокими противорастворяющими свойствами [17–18].

Фосфорорганические бетаины обладают широким спектром практически значимых свойств, различающихся в зависимости от их строения.

Установлено противогрибковое и антимикробное действие фосфабетаинов с карбоксилатными группами [19], фосфабетаины с аминоксильным фрагментом применяются в качестве эмульгаторов и диспергаторов [20], могут входить в состав мицеллярных полиионных комплексов олигонуклеотидов [21] и использоваться в качестве модификаторов шелково-фиброиновых пленок [22].

Важные биологические функции бетаинов связаны с их координационными свойствами. Фосфабетаины с карбоксилатными группами образуют моно-, ди- и тетрамерные гомоядерные и смешанные комплексы с биологически важными металлами [23]. Многие бетаины связываются с металлом в металлоферментах [24], что обуславливает их применение как антидотов при отравлении тяжелыми металлами [25], они способны участвовать во внутриклеточной доставке металлов.

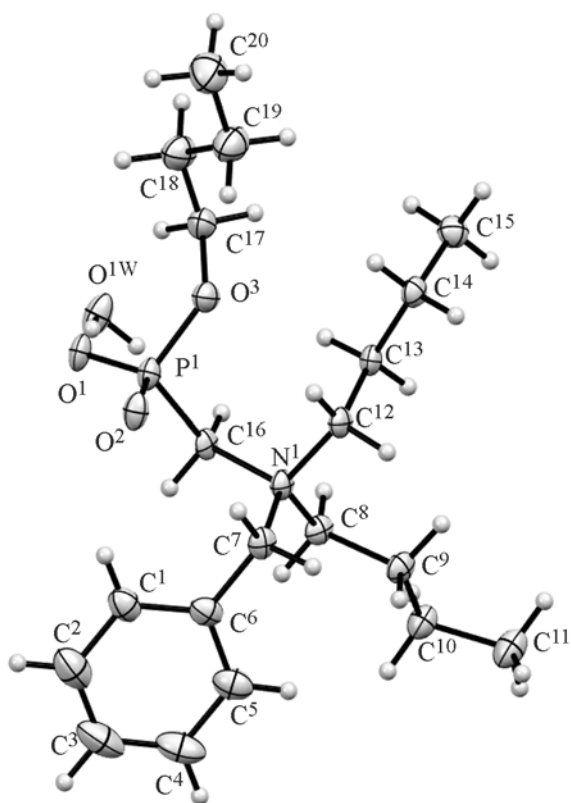


Рис. 1. Общий вид молекулы бутил-[(N-бензил-N,N-дибутиламмонио)метил]фосфоната **1** в кристалле. Эллипсоиды анизотропных смещений показаны с вероятностью 50%.

Фосфорилированные бетаины исследуются нами в качестве биологически активных веществ, проявляющих, в частности, антимикробные свойства, а также способных связывать ионы металлов и различные органические субстраты [26, 27]. В развитие исследований в этой области мы приводим данные рентгеноструктурного анализа фосфорорганического бетаина – бутил-[(N-бензил-N,N-дибутиламмонио)метил]фосфоната **1** – и результаты изучения его комплексообразующих свойств по отношению к минеральным кис-

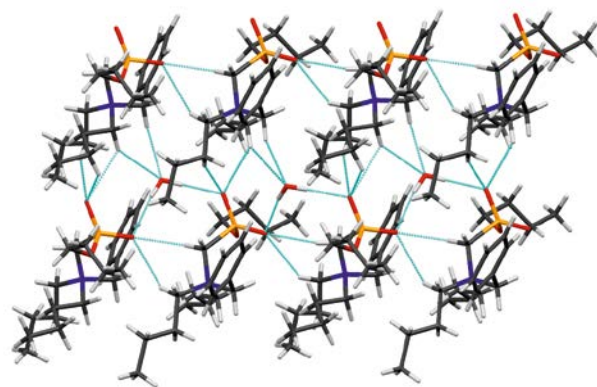


Рис. 2. Кристаллическая упаковка бутил-[(N-бензил-N,N-дибутиламмонио)метил]фосфоната. Взаимодействия показаны пунктирными линиями.

лотам, ионам редкоземельных металлов и к ряду органических кислот.

Бетаин **1** кристаллизуется в виде цвиттер-ионного соединения в пространственной группе $P2_1/c$. Независимая часть элементарной ячейки состоит из одной молекулы бетаина **1** и одной молекулы воды (рис. 1). Супрамолекулярная организация молекул в кристалле определяется множественными взаимодействиями C–H...O атомов кислорода фосфонатной группы с атомами водорода N-бутильной группы (расстояния $O^1 \cdots H^{9B}$ 2.48 Å, $O^1 \cdots H^{12B}$ ~2.67 Å, $O^1 \cdots H^{14B}$ ~2.51 Å, $O^2 \cdots H^{8A}$ ~2.64 Å) и метиленового заместителя при атоме фосфора (расстояние $O^2 \cdots H^{16B}$ ~2.37 Å), а также водородными связями с молекулой воды (табл. 1). Молекула воды взаимодействует с атомом водорода H^{12B} при α -атоме углерода N-бутильного заместителя (расстояние $O^{1W} \cdots H^{12B}$ ~2.60 Å) и с атомом водорода бензильного заместителя (расстояние $O^{1W} \cdots H^{7A}$ ~2.48 Å). Молекулы в кристалле образуют слои (рис. 2).

Экстракционные свойства бетаина **1** изучены методом ИК спектроскопии с использованием растворов с постоянной суммарной концентрацией субстра-

Таблица 1. Параметры водородных связей между атомами кислорода фосфонатной группы и молекулой воды

D–H...A	Операция симметрии	D–H, Å	H...A, Å	D...A, Å	Угол DHA, град
$O^{1W} \cdots H^{1WA} \cdots O^1$	$1+x, y, z$	0.870(3)	1.935(3)	2.804(5)	176.2(3)
$O^{1W} \cdots H^{1WB} \cdots O^2$	$1+x, 1/2-y, -1/2+z$	0.870(3)	2.025(3)	2.886(4)	169.7(2)

Таблица 2. Данные ИК спектров бетаина **1** и его комплексов с редкоземельными металлами

Отнесение	Волновое число, см ⁻¹ ^a								
	M(NO ₃) ₃	бетаин 1	La	Ce	Pr	Eu	Dy	Ho	Er
$\nu_{P=O}$	–	1232	1211–1215						
ν_{NO}^{as}	1280–1298, 1311–1321, 1437–1489	–	1295 (9)	1305 (8)	1303 (8)	1303 (11)	1302 (28)	1305 (7)	1303 (23)
$\nu_{OP(O)O^-}$	–	1030, 1048, 1065, 1079	1030, 1087–1100						

^a В скобках приведена разница между полосой поглощения нитрата металла и его комплекса с бетаином **1**.

Таблица 3. Данные ИК спектров (см⁻¹) бетаина **1** (L) и его комплексов с минеральными кислотами H_nX (*n* – число атомов водорода, X – кислотный остаток)

Субстрат	HNO ₃			H ₂ SO ₄			H ₃ PO ₄		
	$\nu_{P=O}$	$\nu_{OP(O)O^-}$	ν_{NO}^{as}	$\nu_{P=O}$	$\nu_{OP(O)O^-}$	$\nu_{f(SO)}$	$\nu_{P=O}$	$\nu_{OP(O)O^-}$	$\nu_{s(PO)}$
Кислота H _n X	–	–	1288, 1418, 1666	–	–	1117	–	–	952
Комплекс L–H _n X	1232	1030, 1065	1335	1208	1030	1151	1208	1030, 1079	980

та и бетаина **1** в метаноле (0.01 моль/л). ИК спектры образцов измеряли в диапазоне от 4000 до 450 см⁻¹; полученные данные приведены в табл. 2 и 3.

Методом рентгеноструктурного анализа ранее была установлена структура комплекса амил-[бензил(дибутил)аммоний]метил} фосфоната (Z) (структурного аналога бетаина **1**) с ионом меди, в котором фосфорильная группа играет роль мостикового лиганда, образуя биядерную centrosymmetricкую структуру [Cu₂Z₂(NO₃)₄]. В структуре комплекса нитрогруппы выступают в качестве независимых бидентатных лигандов и формируют восьмичленный цикл [27]. Структура полученного комплекса свидетельствует о том, что фосфорильная и нитрогруппа могут выступать в качестве электронодоноров при образовании металлокомплекса. Учитывая эти данные, для доказательства образования комплекса между ионами редкоземельных металлов и бетаином **1** мы проанализировали ИК спектры в области поглощения фосфорильной и нитрогрупп, поскольку именно они должны претерпевать наибольшие изменения при образовании комплекса.

В ИК спектрах комплексов бетаина **1** с металлами следует ожидать появления поглощения фрагмента ROP(O)O⁻, в котором можно выделить полосы высокой интенсивности $\nu(P=O)$ в области 1232 см⁻¹ и колебания фосфонат-аниона $\nu(OP(O)O^-)$ в области 1030–1079 см⁻¹.

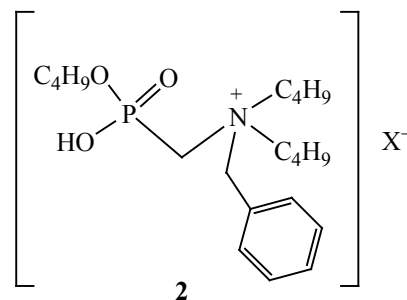
Плоский треугольный нитрат-ион с центральным атомом азота в центре проявляется в ИК спектре полосами деформационных колебаний $\delta(NO_3^-)$ в диапазонах 730–710 и 810–840 см⁻¹ и асимметричных валентных колебаний $\nu_{as}(NO)$ в области 1350–1400 см⁻¹ [28, 29]. Полосы координированной нитрогруппы и свободного нитрат-иона значительно различаются: для монодентатных нитрогрупп, в том числе и координированных с ионом металла, характерны деформационные колебания $\delta(NO_3^-)$ при 780–800 см⁻¹ и асимметричные колебания $\nu_{as}(NO)$ в диапазонах 970–1045, 1250–1370, 1460–1590 см⁻¹. В табл. 2 представлены колебания характеристичных групп молекул, претерпевающие наибольшие изменения.

В ИК спектрах комплексов металлов к характеристическим относятся несколько полос асимметричных колебаний $\nu_{as}(\text{NO})$ в области 1280–1489 см^{-1} . В табл. 2 представлены смещения полос поглощения в спектрах комплексов с РЗЭ в диапазоне 1285–1321 см^{-1} , поскольку в области 1437–1489 см^{-1} происходит перекрывание с полосами фосфонатной группы лиганда, однако изменение формы и интенсивности последних может дополнительно свидетельствовать об участии этих групп в комплексообразовании: происходит значительное смещение полос поглощения фосфонатной и нитрогрупп. Максимальное смещение наблюдается в комплексах диспрозия и эрбия. Деформационные колебания нитрогрупп $\delta(\text{NO}_2)$ в спектрах комплексов маскируются полосами поглощения фосфонатной группы лиганда и не рассматриваются.

При образовании комплексов наблюдаются изменения и в поглощении фосфонатной группы, которая проявляется в ИК спектре соединения **1** в виде четырех полос при 1030, 1048, 1065 и 1079 см^{-1} . Согласно литературным данным [30], полоса при 1030 см^{-1} принадлежит колебаниям группы P–O–C, и в спектрах комплексов с РЗЭ она не претерпевает изменений. При комплексообразовании происходит значительное снижение интенсивности полосы поглощения при 1048 см^{-1} и смещение полосы при 1079 см^{-1} из-за образования связи Э–O–P [27].

В ИК спектрах комплексов бетаина **1** и иона самария с различными кислотными остатками (нитрат, сульфат, перхлорат) в качестве противоионов тетраэдрическому сульфат-аниону принадлежат 4 колебательные полосы поглощения, из которых в ИК спектре активны только трижды вырожденные колебания: интенсивная полоса валентных колебаний $\nu_f(\text{SO})$ 1104 см^{-1} и полоса средней интенсивности $\delta_f(\text{SO}_4^{2-})$ 613 см^{-1} , по которым идентифицируют сульфат-ион. Под влиянием катионов положение полос может изменяться, а неактивные в ИК спектрах колебания могут становиться активными и проявляться с небольшой интенсивностью [29]. В спектре сульфата самария мы наблюдаем несколько полос поглощения: $\nu_f(\text{SO})$ при 1000, 1080, 1120 см^{-1} , $\delta_f(\text{SO}_4^{2-})$ при 597, 648 см^{-1} , а также полосу дважды вырожденных деформационных колебаний $\delta_e(\text{SO}_4^{2-})$ при 473 см^{-1} .

Схема 1.



Перхлораты обнаруживаются в ИК спектрах характеристическими полосами в областях $\nu_f(\text{ClO}_4^-)$ при 1000–1140 и $\delta_f(\text{ClO}_4^-)$ при 610–630 см^{-1} . В спектре перхлората самария проявляются полосы поглощения: $\nu_f(\text{ClO}_4^-)$ при 1047 см^{-1} и $\delta_f(\text{ClO}_4^-)$ при 622 см^{-1} , а также слабая полоса симметричных валентных колебаний $\nu_s(\text{Cl-O})$ при 930 см^{-1} .

Об участии группы P=O в комплексообразовании с ионом самария свидетельствует уменьшение ее интенсивности. Область ИК спектров, относящаяся к фосфонат-аниону, при комплексообразовании с сульфатом и перхлоратом самария, плохо поддается интерпретации из-за перекрывания полос лиганда с колебаниями $\nu_f(\text{SO})$ или с $\nu_f(\text{ClO}_4^-)$.

Результаты анализа ИК спектров комплексов минеральных кислот (азотной, серной и фосфорной) с бетаином **1** представлены в табл. 3. В ИК спектре несвязанной азотной кислоты проявляются полосы поглощения $\delta(\text{NO}_3^-)$ при 775 и 933 см^{-1} и $\nu_{as}(\text{NO})$ при 1287, 1418, 1666 см^{-1} . При образовании комплекса происходит смещение полосы поглощения $\nu_{as}(\text{NO})$ в область 1335 см^{-1} , а также значительное снижение интенсивности поглощения полосы группы P=O при сохранении ее положения в спектре.

Наибольшие изменения в спектрах наблюдаются в области поглощения фосфонат-аниона: полоса группы P–O–C при 1030 см^{-1} остается без изменений, а полосы при 1048 и 1079 см^{-1} исчезают, что свидетельствует о протонировании фосфонат-иона и об образовании аммонийметилфосфоновой кислоты **2** с группой H–O–P (схема 1).

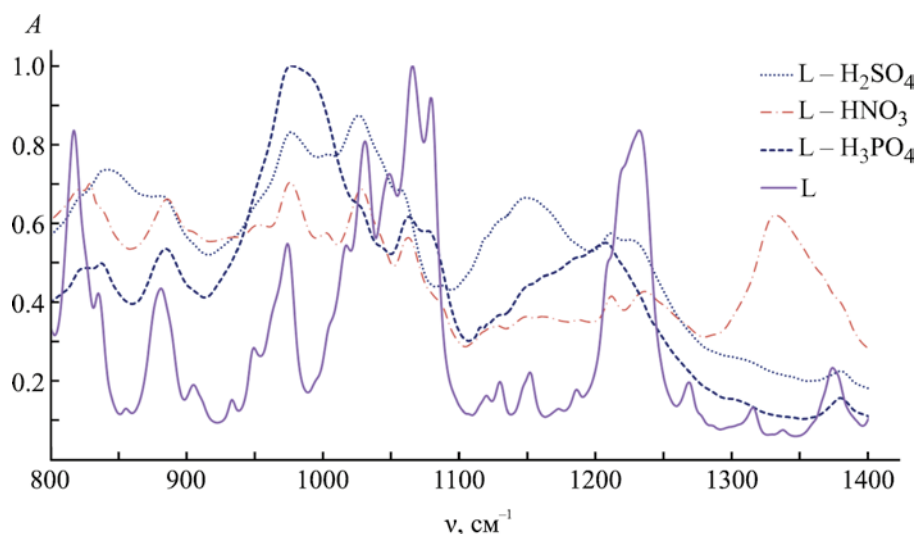


Рис. 3. Фрагмент ИК спектров комплексов бутил-[(N-бензил-N,N-дибутиламмонио)метил]фосфоната **1** (L) с минеральными кислотами.

Похожая картина наблюдается в спектрах продуктов взаимодействия соединения **1** с серной и фосфорной кислотами: снижение интенсивности полосы группы P=O с дополнительным смещением ее положения в спектре на 24 см^{-1} , полоса при 1079 см^{-1} также исчезает, что свидетельствует о протонировании фосфонат-аниона (рис. 3).

В ИК спектре серной кислоты наблюдаются несколько полос поглощения: симметричные колебания $\nu_s(\text{SO})$ при $882, 942\text{ см}^{-1}$, валентные колебания $\nu_l(\text{S-O})$ при $1040, 1117, 1351\text{ см}^{-1}$ и деформационные колебания сульфогруппы $\delta_l(\text{SO}_4^{2-})$ при 535 см^{-1} . При образовании комплекса происходит смещение полосы поглощения $\nu_l(\text{S-O})$ до 1151 см^{-1} . Область поглощения фосфонат-аниона частично перекрывается полосой $\nu_l(\text{S-O})$, что затрудняет интерпретацию спектра.

Тетраэдрический ортофосфат-ион, как и сульфат-ион, имеет в ИК спектре четыре основные колебательные частоты. В спектре фосфорной кислоты наблюдаются симметричные валентные колебания связей P-O $\nu_s(\text{PO})$ при 952 см^{-1} , деформационные колебания $\delta_e(\text{PO}_4^{3-})$ при 450 см^{-1} и несимметричные валентные колебания связи P-O $\nu_l(\text{PO}_4^{2-})$ при 1118 см^{-1} , перекрывающиеся с полосами поглощения бетаина **1**. При образовании комплекса происходит смещение полосы поглощения

$\nu_s(\text{PO})$ до 980 см^{-1} и снижение интенсивности полосы 1079 см^{-1} (рис. 3)

В ИК спектрах продуктов взаимодействия бетаина **1** с рядом органических кислот (муравьиной, уксусной, щавелевой, малоновой, *d,l*-винной, адипиновой, глутаровой, янтарной, яблочной, лимонной), более слабых в отличие от минеральных, можно ожидать не столь значительных изменений. Действительно, в спектрах было отмечено лишь уширение и незначительное (в пределах 4 см^{-1}) смещение полос поглощения фосфорильной группы и фосфонат-аниона, что свидетельствует об отсутствии протонирования последнего. Не наблюдается изменений и в положении полосы поглощения карбоксильной группы, что отмечалось ранее при экстракции органических кислот фосфорилированными диаминами и диазаподандами [31]. УФ спектры смесей бетаина **1** с упомянутыми выше органическими кислотами также свидетельствуют об отсутствии в них признаков образования комплексов в метаноле и в дихлорметане. На рис. 4 в качестве примера приведены УФ спектры смесей бетаина **1** с уксусной и щавелевой кислотами, в которых отсутствуют какие-либо изменения при различных концентрациях кислот, что свидетельствует об отсутствии комплексообразования.

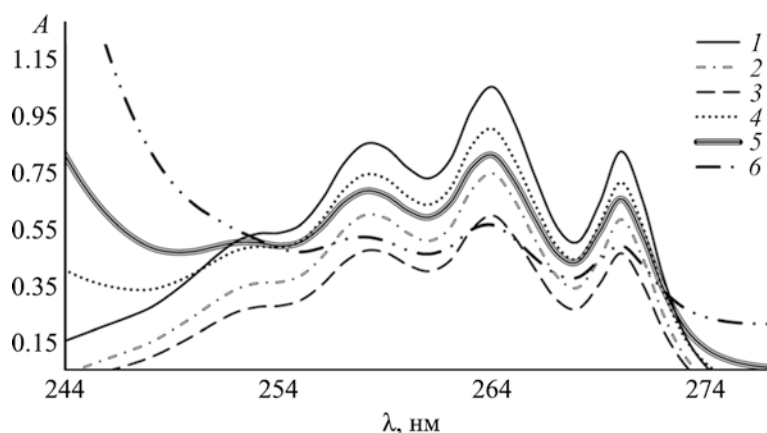


Рис. 4. УФ спектры изомолярной серии бутил-[(N-бензил-N,N-дибутиламмонио)метил]фосфоната (L) со щавелевой (A) и уксусной кислотами (B) в метаноле. A:L = 0:3 (1), 1:2 (2), 1.5:1.5 (3); B:L = 0.5:2.5 (4), 1:2 (5), 2:1 (6).

Транспорт протонодонорных субстратов через мембраны происходит с образованием Н-комплексов между переносимым субстратом и молекулой переносчика [32]. По-видимому, комплексы между бетаином **1** и органическими кислотами неустойчивы, так как их не удается зафиксировать методами УФ и ИК спектроскопии. Поскольку для эффективного переноса субстрата необходимо образование именно нестабильного комплекса, способного разрушаться на границе раздела фаз мембрана–отдающий раствор, использование фосфорилированных бетаинов в качестве мембранных переносчиков органических кислот представляется перспективным.

Таким образом, бутил-[(N-бензил-N,N-дибутиламмонио)метил]фосфонат, структура которого установлена методом рентгеноструктурного анализа, образует комплексы с редкоземельными металлами и минеральными кислотами. Подробный анализ ИК спектров полученных комплексов, позволивший установить основные центры координации исследуемого бетаина, позволяет сделать вывод о перспективности его использования в качестве трансмембранного переносчика при мембранной экстракции субстратов различной природы; особого внимания заслуживает разработка технологии мембранной экстракции органических кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали реагенты и растворители марок ХЧ и ЧДА. Синтез и спектральные данные бетаина **1** описаны в работе [33].

ИК спектры регистрировали на спектрометре PerkinElmer UATR Two ($4000\text{--}450\text{ см}^{-1}$). Спектры были скорректированы и нормализованы по базовой линии. Методика проведения эксперимента: 0.01 М. растворы бетаина **1** и субстратов в метаноле смешивали в соотношении 1:1, затем на алмазный диск ИК спектрометра помещали 10 мкл образца, высушивали и регистрировали спектр от 4000 до 450 см^{-1} с разрешением 4 см^{-1} . Электронные спектры регистрировали на УФ-ВИД спектрофотометре Shimadzu UV-2700, толщина пропускающего слоя 1 см. При определении состава комплексных соединений методом изомолярных серий приготавливали несколько растворов. Соотношения объемов растворов бетаина **1** и субстрата варьировали от 2.75:0.25 до 0.25:2.75 мл, при этом суммарная концентрация субстрата и соединения **1** оставалась постоянной (5×10^{-5} моль/л).

Рентгеноструктурное исследование кристалла соединения **1** проведено на дифрактометре Bruker D8 Quest с рентгеновским излучением MoK_α ($\lambda 0.71073\text{ \AA}$) при $100(2)\text{ К}$. Использованные программы: APEX3 v2019.1-0, SAINT v8.40A (сбор и обработка данных), SADABS (учет поглощения)

[34], SHELXT (расшифровка структуры и уточнение структуры методом наименьших квадратов) [34, 35]. Положения атомов водорода при атомах углерода рассчитаны геометрически и включены в уточнение в модели *наездника*. Кристаллографические данные депонированы в Кембриджский банк рентгеноструктурных данных (CCDC 2160734).

Кристаллы соединения **1** ($C_{20}H_{38}NO_4P$) моноклинные, размер кристалла $0.339 \times 0.154 \times 0.126$ мм³, M 387.48 Да, пространственная группа $P2_1/c$, Z 4; a 7.8545(13), b 25.038(4), c 11.636(2) Å, β 102.121(4)°, N 2237.2(6) Å³, $d_{\text{выч}}$ 1.150 г/см³, μ 0.145 мм⁻¹. Собрано всего 31862 отражений, пределы индексов интервалов $-11 \leq h \leq 11$, $-35 \leq k \leq 34$, $-15 \leq l \leq 16$, пределы угла θ : от 1.966 до 29.953°, независимых отражений 6430 (R_{int} 0.1210), наблюдаемых отражений 3731 [$I \geq 2\sigma(I)$]; 241 параметр уточнения, R_1 0.1131, wR_2 0.2234, максимальная (минимальная) остаточная электронная плотность 0.644 (–0.511) е.Å³, GoF 1.096.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

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

Ившин Камиль Анатольевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9720-7977>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-23-00335).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Р.А. Черкасов является членом редколлегии Журнала общей химии. Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shao Q. and Jiang Sh. // Adv. Mater. 2014. Vol. 27. N 1 P. 15. doi 10.1002/adma.201404059
2. Giersberg J., Kollmeier H. Pat. DE 4983750 (1989).
3. Romanov S.R., Dolgova Y.V., Morozov M.V., Ivshin K.A., Semenov D.A., Bakhtiyarova Y.V., Galkina I.V., Kataeva O.N., Galkin V.I. // Mendeleev Commun. 2021. Vol. 31. N 2. P. 242. doi 10.1016/j.mencom.2021.03.032
4. Mo R., Sun Q., Li N., Zhang C. // Biomaterials. 2013. Vol. 34. Is. 11. P. 2773. doi 10.1016/j.biomaterials.2013.01.030
5. Lowe A.B., McCormick C.L. // Chem. Rev. 2002. Vol. 102. P. 4177. doi 10.1021/cr020371t
6. Xu Y., Zhang X., Zhao H., Chen W., Yan X., Liu H., Liu C., Xu B. // J. Surfactants Detergents 2017. Vol. 22. P. 103. doi 10.1002/jsde.12193
7. Lalani R., Liu L. // Biomacromolecules. 2012. Vol. 13. N 6. P. 1853. doi 10.1021/bm300345e
8. Tu Q., Wang J.-C., Liu R., Zhang Y., Xu J., Liu J., Yuan M.-S., Liu W., Wang J. // Colloids Surfaces (B). 2013. Vol. 102. P. 331. doi 10.1016/j.colsurfb.2012.08.025
9. Ningrum E.O., Pratiwi E.L., Shaffitri I.L., Suprpto S., Mukti M.R., Agustiani E., Puspita N.F., Karisma A.D. // Indones. J. Chem. 2021. Vol. 21. N 5. P. 1298. doi 10.22146/ijc.61128
10. Yin X., Liang W., Wang Y., Xiao Y., Zhou Y., Lang M. // Mater. Chem. Phys. 2021. Vol. 261. P. 124102. doi 10.1016/j.matchemphys.2020.124102
11. Burnett C.L., Bergfeld W.F., Belsito D.N., Hill R.A., Klaassen C.D., Liebler D.C., Marks J.G., Shank C.R., Slaga T.J., Snyder P.W., Andersen F.A., Heldreth B. // Int. J. Toxicol. 2018. Vol. 37. P. 28. doi 10.1177/1091581818773354
12. Jaworska-Maslanka M. Pat. US 9963425B2 (2016).
13. Mollinedo F., Gajate C., Martín-Santamaria S., Gago F. // Curr. Med. Chem. 2004. Vol. 11. P. 3136. doi 10.2174/0929867043363703
14. Azzouz S., Maache M., Garcia R.G., Osuna A. // Basic Clin. Pharmacol. Toxicol. 2005. Vol. 96. P. 60. doi 10.1111/j.1742-7843.2005.pto960109.x
15. Barhwal K., Hota S.K., Jain N., Prasad D., Singh S.D., Ilavazhagan G. // Neurosci. 2009. Vol. 161. N 2. P. 501. doi 10.1016/j.neuroscience.2009.02.086
16. Li L., Wang H., Jin Y., Wang P., Jia D. // Biol. Chem. Chem. Biol. 2019. Vol. 4. N 39. P. 11455. doi 10.1002/slct.201902555
17. Bengani-Lutz P., Converse E., Cebe P., Asatekin A. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. Vol. 9. N. 24. P. 20859. doi 10.1021/acsami.7b04884
18. Yin X., Liang W., Wang Y., Xiao Y., Zhou Y., Lang M. // Mater. Chem. Phys. 2021. Vol. 261. P. 124102. doi 10.1016/j.matchemphys.2020.124102.
19. Бахтиярова Ю.В., Морозов М.В., Романов С.Р., Миннуллин Р.Р., Шулаева М.П., Поздеев О.К., Галкина И.В., Галкин В.И. // Изв. АН. Сер. хим. 2020. Т. 69. № 8. С. 1569; Bakhtiyarova Y.V., Morozov M.V., Romanov S.R., Minnullin R.R., Galkina I.V., Galkin N.I.,

- Shulaeva M.P., Pozdeev O.K.* // Russ. Chem. Bull. 2020. Vol. 69. N 8. P. 1569. doi 10.1007/s11172-020-2936-y
20. *Nakai K., Nishiuchi M., Inoue M., Ishihara K., Sanada Y., Sakurai K., Yusa S.I.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2013. Vol. 29. N 31. P. 9651. doi 10.1021/la401063b
21. *Jiang X., Chen Q., Lin S., Shen J.* // J. Wuhan Univ. Technol. Mater. 2010. Vol. 25. P. 969. doi 10.1007/s11595-010-0131-y
22. *Galkina I., Tufatullin A., Krivolapov D., Bakhtiyarova Y., Chubukaeva D., Stakheev V., Galkin V., Cherkasov R., Büchner B., Kataeva O.* // CrystEngComm. 2014. N 38. N. 16. P. 9010. doi 10.1039/C4CE01361A
23. *Yon-Kahn J., Herve G.* Molecular and Cellular Enzymology. Berlin: Springer, 2010. P. 783.
24. *Dudev T., Lim C.* // Chem. Rev. 2003. Vol. 103. N 3. P. 773. doi 10.1021/cr020467n
25. *Lakkar N.J., Lee I.-H., Kim H.-W., Salih N., Wall I.B., Knowles J.C.* // Adv. Drug Deliv. Rev. 2013. Vol. 65. P. 405. doi 10.1016/j.addr.2012.05.015
26. *Davletshina N., Khabibullina A., Ushakova J.* // J. Organomet. Chem. 2020. Vol. 916. Art. 121267. doi 10.1016/j.jorganchem.2020.121267
27. *Davletshina N., Khabibullina A., Davletshin R., Ivshin K., Kataeva O., Cherkasova R.* // J. Organomet. Chem. 2021. Vol. 951. Art. 121996. doi 10.1016/j.jorganchem.2021.121996
28. *Харитонов Ю.Я.* Аналитическая химия. Аналитика. М.: ВШ, 2003. Кн. 1. 614 с.
29. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: ИЛ, 1963. 590 с.
30. *Varja V.C., Herszage J.* // Polyhedron. 2001 Vol. 20. N 15–16. P. 1821. doi 10.1016/S0277-5387(01)00741-0
31. *Давлетшина Н.В., Насыров И.П., Хабидуллина А.Р., Давлетшин Р.Р., Гайнуллин А.З., Черкасов Р.А.* // ЖОХ. 2019. Т. 89. Вып. 12. С.1915; *Davletshina N.V., Nasurov 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/s0044460x18070181
32. *Гарифзянов А.Р., Давлетшина 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
33. *Гарифзянов А.Р., Давлетшин Р.Р., Давлетшина Н.В., Кошкин С.А., Валеева М.С., Черкасов Р.А.* // ЖОХ. 2013 Т. 49. Вып. 4. С. 640; *Garifzyanov A.R., Davletshin R.R., Davletshina N.V., Koshkin S.A., Valeeva M.S., Cherkasov R.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2013. Vol. 49. N 4. P.640. doi 10.1134/S1070428013040246
34. *Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D.* // J. Appl. Crystallogr. (A). 2015. Vol. 48. P. 3. doi 10.1107/S1600576714022985
35. *Sheldrick G. M.* // Acta Crystallogr. (A). 2015. Vol. 71. P. 3. doi 10.1107/S2053273314026370

Structure and Complexing Properties of Butyl [(*N*-Benzyl-*N,N*-dibutylammonio)methyl]phosphonate

N. V. Davletshina^{a,*}, D. R. Dolgova^a, E. A. Ermakova^a, R. R. Davletshin^a,
K. A. Ivshin^a, and R. A. Cherkasov^a

^a*A.M. Butlerov Institute of Chemistry, Kazan Federal University, Kazan, 420008 Russia*

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

Received March 25, 2022; revised April 19, 2022; scepted April 21, 2022

Complexes of phosphorylated betaine, butyl [(*N*-benzyl-*N,N*-dibutylammonio)methyl]phosphonate, were studied by IR spectrometry, which, according to X-ray diffraction analysis, crystallizes as a zwitterionic compound in the *P21/c* space group with one water molecule. Complex formation with mineral acids, as well as with rare earth metals nitrates, proceeds with the participation of the phosphoryl fragment of the betaine molecule; in metal complexes, the nitro group acts as a counterion.

Keywords: betaines, butyl [(*N*-benzyl-*N,N*-dibutylammonio)methyl]phosphonate, IR spectroscopy, UV spectroscopy, complex formation