

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННОГО ПОЛИЭФИРОПОЛИОЛА, МОДИФИЦИРОВАННОГО *N*-БЕНЗОИЛТИОКАРБАМАТНЫМИ ГРУППАМИ, С НИТРАТАМИ Co(II) И Cu(II)

© 2020 г. М. П. Кутырева^{a,*}, А. Ф. Максимов^b, А.-М. П. Эрнандес^b, А. А. Жукова^b, А. Р. Гагаулина^a, Г. А. Кутырев^b

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

^b Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, 420015 Россия

*e-mail: mkutyreva@mail.ru

Поступило в Редакцию 25 июля 2019 г.

После доработки 25 июля 2019 г.

Принято к печати 5 августа 2019 г.

Методами ИК Фурье- и электронной спектроскопии поглощения изучено взаимодействие гиперразветвленного полиэфирополиола, модифицированного терминальными бензоилтиокарбаматными группами, с $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. В синтезированных полиядерных комплексах в координации с ионами металлов участвуют атомы кислорода и серы периферических бензоилтиокарбаматных фрагментов макролиганда, соотношение металл:полиэфир = 7:1.

Ключевые слова: металлокомплексы Cu(II) и Co(II), гиперразветвленный полиэфирополибензоилтиокарбамат

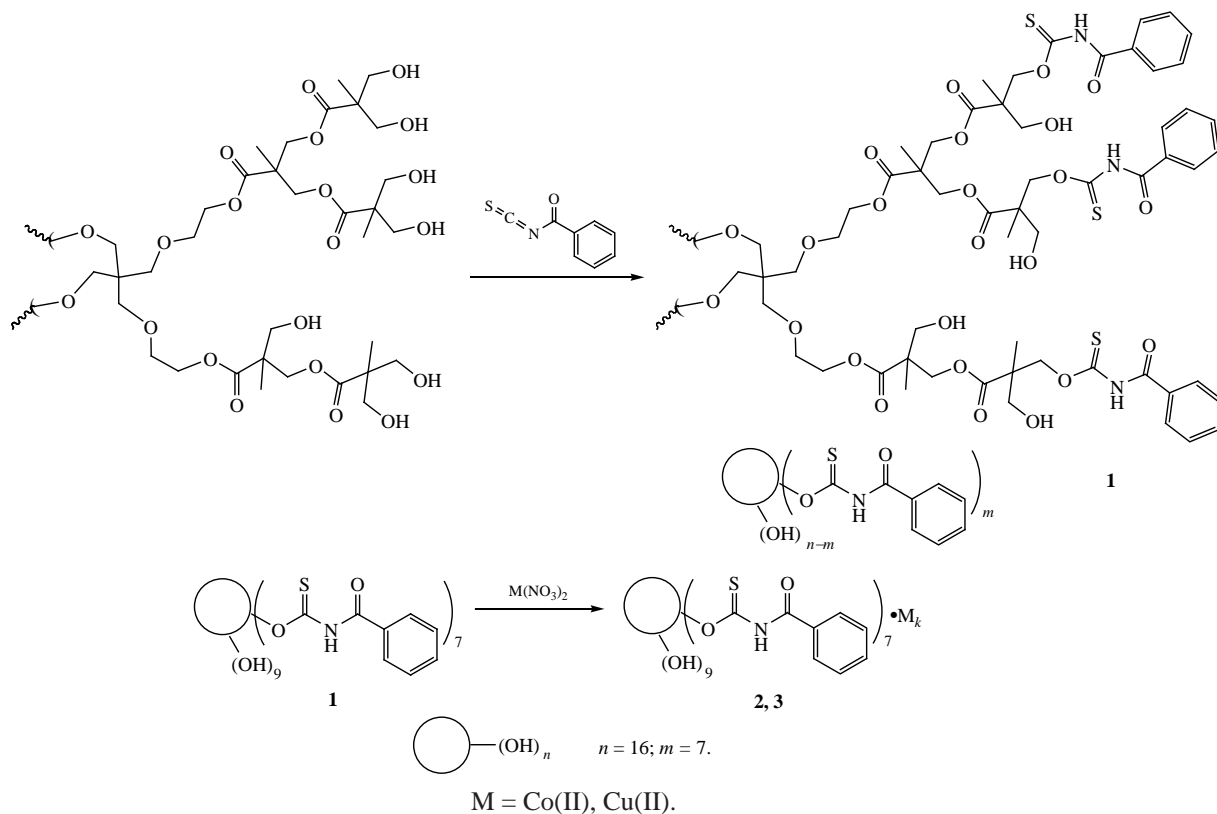
DOI: 10.31857/S0044460X2002016X

Создание экстракционно-сорбционных систем для извлечения ионов *d*-металлов и редкоземельных элементов из природных объектов и объектов рециклинга – важная научно-практическая задача. Параметры групповой сепарации или индивидуального разделения ионов металлов определяются природой и составом экстрагирующей системы, а также условиями извлечения. В состав экстракционно-сорбционных систем входят реагенты, обладающие координационной активностью по отношению к ионам металлов [1–6]. Среди них можно выделить *O*-алкил-*N*-ароилкарбаматы и тиокарбаматы, которые успешно применяются в качестве высокоэффективных экстрагентов ионов металлов [7–11] и в качестве коллекторов для извлечения следовых количеств ионов металлов при переработке руд [12–14].

Введение в состав экстракционно-сорбционных систем макромолекул, в том числе полиме-

ров различной природы и архитектуры, позволяет улучшить параметры извлечения ионов металлов за счет комбинирования специфических и неспецифических взаимодействий [15–21]. К перспективным реагентам для создания высокоэффективных экстракционно-сорбционных систем относятся гиперразветвленные полиэфиры, обладающие дендритоподобной структурой, пространственно незагруженным ядром и высокой концентрацией терминальных групп [22, 23], хорошей растворимостью [24, 25], низкой вязкостью [26, 27], биодеструкцией [26], малой токсичностью [28, 29] и выраженными комплексообразующими свойствами [30, 31]. Модификация терминальных групп полиэфиров эффективными координирующими (тио)карбаматными фрагментами позволит создать эффективные экстракционно-сорбционные системы для извлечения и разделения ионов металлов. Перспективность данного направления

Схема 1.



подтверждается способностью гиперразветвленных полиэфиров второй и третьей генераций с различным количеством концевых фенолтиокарбаматных групп проявлять комплексообразующие свойства по отношению к ионам Cu(II) [32]. Биологическая активность тиокарбаматных производных полиэфиополиолов может быть обусловлена фунгицидной активностью [32, 33], противоопухолевым и противовоспалительным действием [34–38] модифицирующего реагента.

Оценка комплексообразующей активности гиперразветвленного полиэфиополиола второй генерации, модифицированного терминальными бензоилтиокарбаматными группами, по отношению к ионам Co(II) и Cu(II) необходима для последующей разработки коллоидных экстракционно-сорбционных систем.

Гиперразветвленный полиэфир второй генерации **1** (схема 1) с семью концевыми бензоилтиокарбаматными группами (степень функционализации 0,44), синтезирован по методике [39]. Бензоилтиокарбаматные фрагменты в терми-

нальных положениях способны формировать координационные узлы металлов в матрице функционализированного гиперразветвленного полиэфира.

Для оценки комплексообразующих свойств соединения **1** методом спектрофотометрии изучено его взаимодействие с нитратами Co(II) и Cu(II) в ДМСО. Для выделения отдельных компонентов в сложных спектрах поглощения использовали метод интерполяции по функции распределения Гаусса.

В электронных спектрах поглощения раствора соединения **1** в ДМСО (рис. 1) присутствуют характеристические полосы в диапазоне 250–430 нм и отсутствуют полосы в видимой области спектра. Интенсивная широкая полоса при 273 нм (ϵ 40531 л·см⁻¹·моль⁻¹) обусловлена π - π^* - и n - π^* -переходами в бензоильной (255 нм) и карбонильных группах (270 нм) полиэфирного ядра. Малоинтенсивная полоса при 345 нм (ϵ = 731 л·см⁻¹·моль⁻¹) принадлежит n - π^* -переходами в группе C=S.

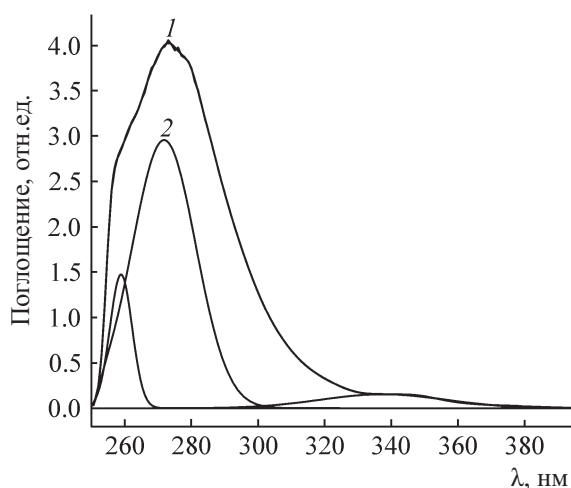


Рис. 1. Электронные спектры поглощения соединения **1** в ДМСО: (1) измеренный экспериментально, (2) интерполяция по функции распределения Гаусса ($c_1 = 1 \times 10^{-4}$ моль/л).

Введение в раствор полиэфира **1** солей $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ сопровождается батохромным сдвигом полосы поглощения $\text{RhC}(\text{O})$ в область 260 нм и гипохромным эффектом полосы при 270 нм, что указывает на участие карбонильных групп в координации с ионами $\text{Co}(\text{II})$ и $\text{Cu}(\text{II})$.

Изучение электронных спектров системы $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ –соединение **1** при увеличении концентрации соли с постоянной концентрацией лиганда (рис. 2) показало, что при мольных соотношениях $\text{Co}(\text{II})$ –соединение **1** до 4:1 положение полосы поглощения группы $\text{C}=\text{S}$ остается неизменным. Повышение мольного соотношения до 10:1 приводит к ее гипсохромному сдвигу до 338 нм, что может указывать на ее участие в координации иона $\text{Co}(\text{II})$ при мольных соотношениях реагентов выше 4:1. Введение в раствор лиганда **1** соли $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ при варьировании мольных соотношений $\text{Cu}(\text{II})$ –соединение **1** от 0.5:1 до 10:1 приводит гипсохромному сдвигу полосы поглощения группы $\text{C}=\text{S}$ до 318 нм со значительным гиперхромным эффектом до 1.74 оптических единиц, что может свидетельствовать об участии тиокарбонильной группы в координировании иона $\text{Cu}(\text{II})$ во всем диапазоне изученных мольных отношений.

Электронные спектры поглощения систем соль–соединение **1** в УФ диапазоне характеризуются для $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ возрастанием оптической плотности при

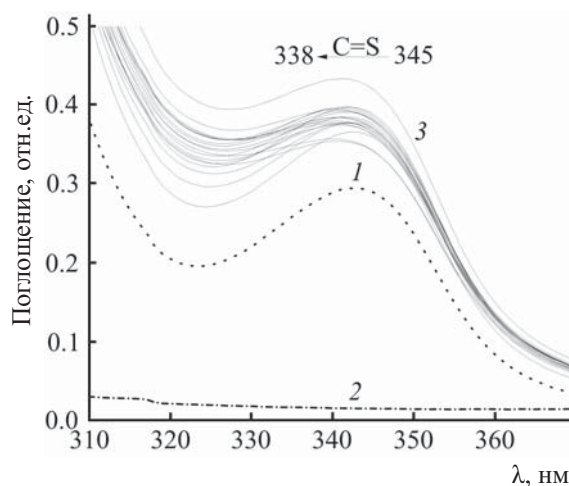


Рис. 2. Электронные спектры поглощения соединения **1** (1), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (2), системы $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ –соединение **1**] (3) в области длин волн 310–370 нм. $c_1 = 1 \times 10^{-4}$ моль/л, $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2] = 5 \times 10^{-5}$ – 1.0×10^{-3} моль/л.

длине волны 538 нм и появлением новой полосы $d \rightarrow d$ -переходов при 673 нм, соответствующей переходам ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ и ${}^4\text{T}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ (рис. 3). Для иона $\text{Cu}(\text{II})$ в составе координационных узлов октаэдрической геометрии аналогичная полоса наблюдается при $\lambda = 836$ нм.

Для расчета состава и условных констант устойчивости координационных соединений полиэфира **1** (лиганд L) с ионами $\text{Co}(\text{II})$ и $\text{Cu}(\text{II})$ использовали метод Жоба [40, 41]. В обеих системах формируются полиядерные комплексы состава $\text{M}:\text{L} = 7:1$, что

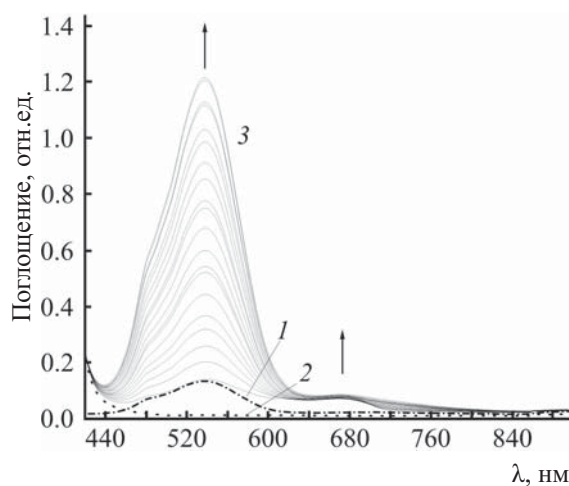
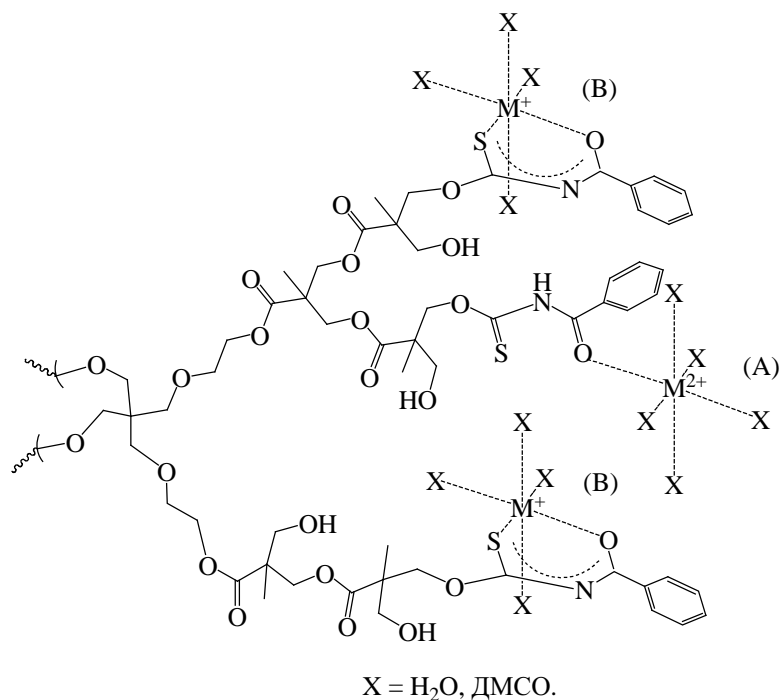


Рис. 3. Электронные спектры поглощения соединения **1** (1), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (2), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ –соединение **1** (3) в области длин волн 420–900 нм. $c_1 = 1 \times 10^{-2}$ моль/л, $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2] = 5 \times 10^{-3}$ – 1.0×10^{-1} моль/л.

Схема 2.



подтверждается и данными элементного анализа. Устойчивость комплекса соединения **1** с Co(II) превышает устойчивость комплекса с Cu(II) и характеризуется значениями логарифмов условных констант устойчивости 17.30 ± 2.77 и 15.92 ± 2.28 соответственно.

На основе полученных данных о комплексообразовании в растворах нитратов Co(II) и Cu(II) с соединением **1** синтезированы новые металлополимерные комплексы **2** и **3** (схема 1). Параметры электронных спектров поглощения растворов комплексов **2**, **3** и смесей Co(II)/Cu(II)–соединение **1** в ДМСО близки и подтверждают участие в комплексообразовании карбонильной и тиоксогрупп периферических функциональных фрагментов. Кроме того, в электронном спектре комплекса **3** зафиксировано появление новой полосы при 805 нм, соответствующей полосе переноса заряда в группе Cu–S. Ион Cu(II) находится в октаэдрическом окружении с тетрагональным искажением [42].

Анализ и сопоставление ИК спектров комплексов **2** и **3** со спектром полиидентантного лиганда **1** [39] указывает на участие карбонильной C=O и тиокарбонильной C=S групп бензоилтиокарбаматного фрагмента в координации иона металла. В ИК

спектрах комплексов **2** и **3** происходит двукратное уменьшение интенсивности и смещение в область меньших частот полосы валентных колебаний связи C=O бензоильного фрагмента при 1658 ($\Delta\nu = 3 \text{ см}^{-1}$, **2**) и 1584 см^{-1} ($\Delta\nu = 77 \text{ см}^{-1}$, **3**), а также увеличение интенсивности и смещение в область больших частот до 1405 (**2**) и 1407 см^{-1} (**3**) полосы валентных колебаний связи C=S бензоилтиокарбаматного фрагмента. Кроме того, участие бензоилтиокарбаматного фрагмента полимера в формировании координационного узла с ионом Co(II) подтверждается сдвигом амидных полос (амид II 1506 см^{-1} , амид III 1301 см^{-1} , амид V 817 см^{-1} , амид IV 615 см^{-1}). Для комплекса меди(II) полоса амид III увеличивается по интенсивности в 2 раза, а полоса амид IV смещается в область меньших частот на 23 см^{-1} . В спектрах обоих комплексов присутствует полосы валентных колебаний связи M–O: Co–O при 529 см^{-1} [43, 44] и связи Cu–O при 685 см^{-1} [45].

Таким образом, набором физико-химических методов установлено, что гиперразветвленный полиэфирополиол второй генерации, модифицированный терминальными *N*-бензоилтиокарбаматными группами образует координационные соединения

с ионами Co(II) и Cu(II). Анализ спектральных данных позволяет утверждать, что в комплексе-образовании участвуют донорные атомы кислорода и серы периферических бензоилтиокарбаматных фрагментов полидентатного лиганда и формируются октаэдрические координационные узлы А и В (схема 2) для иона кобальта(II) (в зависимости от доли металла) и преимущественно узел В для иона меди(II).

Исследования будут продолжены и полученные результаты будут использованы для создания коллоидных экстракционно-сорбционных систем на основе гиперразветвленных полиэфирополиолов, функционализированных хелатирующими группировками, для извлечения ионов металлов из модельных растворов и техногенных объектов и объектов экологического контроля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали синтезированный по методике [39] гиперразветвленный полиэфир **1** с 7 терминальными бензоилтиокарбаматными группами ($M = 2891$ г/моль), соли $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Acros), органические растворители: 1,4-диоксан, этиловый спирт, петролейный эфир (Acros).

ИК спектры регистрировали на Фурье-спектрометре Spectrum 400 (PerkinElmer) с приставкой НПВО, Алмаз KRS-5 в диапазоне $4000\text{--}400$ см^{-1} (разрешение 1 см^{-1} , накопление 10 сканов, диапазон съемки $4000\text{--}400$ см^{-1}). Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Lambda 750 (PerkinElmer) в области длин волн $200\text{--}900$ нм при $25 \pm 0.01^\circ\text{C}$, толщина поглощающего слоя $l = 1$ см, использовали термостатирующую систему, включающую термостатируемый держатель кювет, проточный термостат Julabo MB-5A и термостат Пельтье РТР-1. Точность измерения оптической плотности составляла $\pm 1\%$. Фоновый электролит – 0.1 М. LiClO_4 .

Определение состава и устойчивости комплексных форм в системах соль–полиэфир **1** проводили по данным электронных спектров поглощения методом Жоба [40, 41]. Параметры для расчета состава и логарифмов условной константы устойчивости для системы $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ –соединение **1**: $\lambda = 673$ нм, $c_1 = 1 \times 10^{-2}$ моль/л, $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2] = 1 \times$

$10^{-3}\text{--}1.0 \times 10^{-1}$ моль/л, $\epsilon_{\text{компл}} = 33.84$ л·см $^{-1}$ ·моль $^{-1}$; для системы $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ –соединение **1**: $\lambda = 836$ нм, $c_1 = 1 \times 10^{-3}$ моль/л, $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] = 1 \times 10^{-4}\text{--}1.0 \times 10^{-2}$ моль/л, $\epsilon_{\text{компл}} = 322.47$ л·см $^{-1}$ ·моль $^{-1}$.

Комплексы соединения 1 с ионами Co(II) и Cu(II). Навеску 0.5 г (0.14 ммоль) соединения **1** растворяли в 3 мл 1,4-диоксана, к полученному раствору добавляли 1.4 ммоль растворов солей $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 2 мл этилового спирта. При добавлении растворов нитратов кобальта и меди раствор изменял окраску на темно-красную и зеленую соответственно. Реакционную смесь перемешивали 9 ч при 40°C . Затем большую часть растворителя удаляли в вакууме, остаток выливали в петролейный эфир, осадок отделяли и сушили 5 ч в вакуумном сушильном шкафу при 50°C (1 мм рт. ст.).

Комплекс 2. Выход 92% , темно-красная смола. УФ спектр (ДМСО), λ_{max} , нм [ϵ , л/(моль·см)]: 262 [2674], 269 [2371], 281 [1744], 317 [378.4], 536 [112.22], 673 [33.84]. ИК спектр, ν , см^{-1} : $3700\text{--}3000$ (H_2O , O–H, N–H, C–H $_{\text{Ph}}$), 1729 (C=O), 1658 (C=O $_{\text{Bz}}$); 1606 , 1449 (C=C $_{\text{Ph}}$); 1506 , 1301 [(C–N), δ (N–H), амид II и III]; 1405 (C=S); 1449 , 1081 , 817 , 752 [δ (C–H $_{\text{Ph}}$)]; 925 , 870 [γ (C–H $_{\text{Ph}}$)], 925 (N–O); 925 , 711 [γ (C=C $_{\text{Ph}}$)]; 817 , 615 [δ (N–H), амид V и IV]; 667 [δ (C=C $_{\text{Ph}}$)], 529 (Co–O). Найдено, %: C 32.85 ; H 5.03 ; N 5.68 ; S 4.56 ; Co 8.23 . $\text{C}_{138}\text{H}_{258}\text{Co}_7\text{N}_{21}\text{O}_{138}\text{S}_7$. Вычислено, %: C 32.77 ; H 5.11 ; N 5.82 ; S 4.43 ; Co 8.17 .

Комплекс 3. Выход 86% , темно-зеленая смола. УФ спектр (ДМСО), λ_{max} , нм [ϵ , л/(моль·см)]: 255 [21153.23], 274 [25420.08], 318 [10220.79], 805 [322.47]. ИК спектр, ν , см^{-1} : $3700\text{--}3000$ (H_2O , O–H, N–H, C–H $_{\text{Ph}}$), 1726 (C=O), 1584 (C=O $_{\text{Bz}}$), 1456 (C=C $_{\text{Ph}}$), 1295 [(C–N), δ (N–H), амид III]; 1456 , 1295 , 1008 (N–O), 1407 (C=S); 1456 , 1008 , 720 [δ (C–H $_{\text{Ph}}$)]; 921 , 870 , 809 [γ (C–H $_{\text{Ph}}$)]; 921 , 685 [γ (C=C $_{\text{Ph}}$)], 613 [δ (N–H), амид IV]; 685 (Cu–O). Найдено, %: C 35.29 ; H 4.72 ; N 6.05 ; S 4.63 ; Cu 9.47 . $\text{C}_{138}\text{H}_{216}\text{N}_{21}\text{O}_{117}\text{S}_7\text{Cu}_7$. Вычислено, %: C 35.16 ; H 4.59 ; N 6.24 ; S 4.76 ; Cu 9.51 .

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Попова Н.Н., Жилов В.И., Демин С.В., Цивадзе А.Ю. // ЖНХ. 2015. Т. 60. № 6. С. 831. doi 10.7868/S0044457X15060112; Popova N.N., Zhilov V.I., Tsvivadze A.Y., Demin S.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. Vol. 60. N 6. P. 754. doi 10.1134/S003602361506011X
2. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е., Калашникова И.П., Кириллов Е.В., Кириллов С.В., Рычков В.Н., Цивадзе А.Ю. // ЖНХ. 2016. Т. 61. № 3. С. 369. doi 10.7868/S0044457X16030247; Turanov A.N., Karandashev V.K., Baulin V.E., Kalashnikova I.P., Tsvivadze A.Y., Kirillov E.V., Kirillov S.V., Rychkov V.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. Vol. 61. N 3. P. 377. doi 10.1134/S0036023616030232
3. Кузьмин В.И., Кузьмина В.Н., Кузнецов П.Н., Колесникова С.М. // Химия твердого топлива. 2016. № 2. С. 51. doi 10.7868/S0023117716020043; Kuz'min V.I., Kuz'mina V.N., Kuznetsov P.N., Kolesnikova S.M. // Solid Fuel Chemistry. 2016. Vol. 50. N 2. P. 120. doi 10.3103/S036152191602004X
4. Эрлих Г.В., Лисичкин Г.В. // ЖОХ. 2017. Т. 87. Вып. 6. С. 1001; Ehrlich G.V., Lisichkin G.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2017. Vol. 87. N 6. P. 1220. doi 10.1134/S1070363217060196
5. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Харламов А.В., Бондаренко Н.А. // ЖНХ. 2018. Т. 63. № 12. С. 1652. doi 10.1134/S0044457X18120206; Turanov A.N., Karandashev V.K., Kharlamov A.V., Bondarenko N.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. Vol. 63. N 12. P. 1673. doi 10.1134/S0036023618120203
6. Сафулина А.М., Иванец Д.В., Кудрявцев Е.М., Баулин Д.В., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. // ЖНХ. 2019. Т. 64. № 4. С. 430. doi 10.1134/S0044457X19040184; Safulina A.M., Ivanets D.V., Kudryavtsev E.M., Baulin D.V., Baulin V.E., Tsvivadze A.Y. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. Vol. 64. P. 536. doi 10.1134/S0036023619040181
7. Quas L., Schröder U., Schröder B., Dietze F., Beyer L. // Solv. Extr. Ion. Exch. 2000. Vol. 18. N 6. P. 1167. doi 10.1080/07366290008934727
8. Quas L., Ristau T., Schröder U., Dietze F., Beyer L., Anorg Z. // Allg. Chem. 2001. Bd 627. S. 1909
9. Hakan A., Ulrich F., Nevzat K. // Spectr. Acta. 2007. Vol. 67. P. 936. doi 10.1016/j.saa.2006.09.011
10. Oba M., Nishiyama K. // Synthesis. 1994. N 6. P. 624. doi 10.1055/s-1994-25536
11. Schröder U., Beyer L., Dietze F., Richter R., Schmidt S., Hoyer E. // J. Prakt. Chem. 1995. Bd 337. S. 184.
12. Богданов О.С., Вайншенкер И.А., Поднек А.К., Рябой В.И., Янис Н.А. // Цветные металлы. 1976. С. 72.
13. Рябой В.И., Кретов В.П., Смирнова Е.Ю. // Обогащение руд. 2013. № 2. С. 17.
14. Ribeiro da Silva M.A.V., Santos L.M.N.B.F., Schröder B., Dietze F., Beyer L. // J. Chem. Thermodynamics. 2004. Vol. 36. P. 491. doi 10.1016/j.jct.2004.03.004
15. Широкова А.Г., Пасечник Л.А., Яценко С.П. // Изв. РАН. Сер. физ. 2012. Т. 76. № 5. С. 678; Shirokova A.G., Pasechnik L.A., Yatsenko S.P. // Bull. Russ. Acad. Sci. Physics. 2012. Vol. 76. N 5. P. 604. doi 10.3103/S106287381205022X
16. Сорокина Н.М., Цизин Г.И. // Вестн. Моск. унив. Сер. 2. Химия. 2016. Т. 57. № 3. С. 167
17. Зонхоева Э.Л., Дампилова Б.В. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т. 17. № 5. С. 797
18. Артамонов А.В., Смирнова Д.Н., Смирнов Н.Н., Ильин А.П. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 2017. Т. 60. Вып. 10. С. 87. doi 10.6060/tcst.20176010.5571
19. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Бондаренко Н.А. // ЖНХ. 2018. Т. 63. № 1. С. 118. doi 10.7868/S0044457X18010178; Turanov A.N., Karandashev V.K., Bondarenko N.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. Vol. 63. N 1. P. 128. doi 10.1134/S0036023618010205
20. Оборина Е.Н., Власова Н.Н. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 4. С. 405. doi 10.7868/S0044185618040125
21. Трошкина И.Д., Обручникова Я.А., Пестов С.М. // Рос. хим. ж. (ЖВХО). 2017. Т. 61. № 4. С. 54
22. Кутырева М.П., Бабкина С.С., Атанасян Т.К., Улахович Н.А., Кутырев Г.А. Новые материалы: биологически активные гиперразветвленные полимеры и их металлокомплексы. М.: МГПУ, 2014. 136 с.
23. Haüßler M., Dong H., Tang B.Z. // Inorganic and Organometallic Macromolecules: Design and Applications. 2008. P. 21
24. Seiler M., Rolker J., Arlt W. // Macromolecules. 2003. Vol. 36. N 6. P. 2085. doi 10.1021/ma025994n
25. Jang J.G., Bae Y.C. // J. Chem. Phys. 2001. Vol. 114. N 11. P. 5034. doi 10.1063/1.1329647
26. Королев В.Г., Бубнова М.Л. Гиперразветвленные полимеры – новый мощный стимул дальнейшего развития области трехмерной полимеризации и революция в полимерном материаловедении. М.: ИПХФ РАН, 2006. 100 с.
27. Zagar E., Zigon M. // Progress Polymer Sci. 2011. Vol. 36. N 1. P. 53. doi 10.1016/j.progpolymsci.2010.08.004
28. Reul R., Nguyen J., Kissel T. // J. Biomaterial. 2009. Vol. 30. N 29. P. 5815. doi 10.1016/j.biomaterials.2009.06.057
29. Chen Z., Meng H., Xing G. // Toxicology Lett. 2006. Vol. 163. N 2. P. 109. doi 10.1016/j.toxlet.2005.10.003

30. *Кутырева М.П., Гатаулина А.Г., Кутырев Г.А., Низамов И.С., Улахович Н.А.* // ЖОХ. 2011. Т. 81. Вып. 5. С. 873; *Kutyreva M.P., Nizamov I.S., Ulakhovich N.A., Gataulina A.R., Kutyrev G.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2011. Vol. 81. N 5. P. 960. doi 10.1134/S1070363211050227
31. *Кутырев Г.А., Максимов А.Ф., Эрнандес А-М.П., Идиятов И.И., Валиуллин Л.Р., Галлямова С.Р., Бирюля В.В., Гатаулина А.Р., Кутырева М.П.* // Вестн. Казанск. технол. унив. 2017. Т. 20. № 20. С. 16
32. *Кутырев Г.А., Бусыгина А.А., Ахмадулина Э.Н., Рахмадулина Л.Р., Кутырева М.П., Гатаулина А.Р.* // Вестн. Казанск. технол. унив. 2016. Т. 19. № 14. С. 15
33. *Vallejos S.T., Erben M.F., Piro O.E., Castellano E.E., Della Védova C.O.* // Polyhedron. 2009. Vol. 28. P. 937. doi 10.1016/j.poly.2009.01.022
34. *Faizi S., Siddiqui B.S., Saleem R., Siddiqui S., Aftab K., Gilani A.U.H.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1992. Vol. 1. P. 3237.
35. *Faizi S., Siddiqui B.S., Saleem R., Siddiqui S., Aftab K., Gilani A.U.H.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1994. Vol. 1. P. 3035. doi 10.1039/P19940003035
36. *Faizi S., Siddiqui B.S., Saleem R., Noor F., Husnain S.* // J. Nat. Prod. 1997. Vol. 60. N 12. P. 1317. doi 10.1021/np970038y
37. *Faizi S., Siddiqui B.S., Saleem R., Siddiqui S., Aftab K., Gilani A.U.H.* // Phytochemistry. 1995. Vol. 38. P. 957. doi 10.1016/0031-9422(94)00729-D
38. *Trivedi V.K.* Pat. 8810816 (1988). US // С. А. 1988. Vol. 108. 167428d
39. *Кутырев Г.А., Максимов А.Ф., Эрнандес А-М.П., Кутырева М.П., Гатаулина А.Р.* // Вестн. Казанск. технол. унив. 2018. Т. 21. № 19. С. 69.
40. Бек М., Надьпал И. Исследование комплексообразования новейшими методами. М.: Мир, 1989. 413 с.
41. *Basha M.T., Alghanmi R.M., Shehata M.R., Abdel-Rahman L.H.* // J. Mol. Struct. 2019. Vol. 1183. P. 298. doi 10.1016/j.molstruc.2019.02.001
42. *Ливер Э.* Электронная спектроскопия неорганических соединений. М.: Мир, 1987. Ч. 2. 444 с.
43. *Tang Q., Zhang Q., Wu H., Wang Y.* // J. Catal. 2005. Vol. 230. P. 384. doi 10.1016/j.jcat.2004.12.017
44. *Бондарь О.В., Гатаулина А.Р., Улахович Н.А., Кутырева М.П.* // ЖОРХ. 2018. Т. 54. Вып. 9. С. 1290. doi 10.7868/S0514749218090054; *Bondar O.V., Gataulina A.R., Ulakhovich N.A., Kutyreva M.P.* // Russ. J. Org. Chem. 2018. Vol. 54. N 9. P. 1301. doi 10.1134/S1070428018090051
45. *Медведева О.И., Камбулова С.С., Улахович Н.А., Воробьев В.В., Евтюгин В.Г., Халдеева Е.В., Кутырева М.П.* // ЖОХ. 2017. Т. 87. Вып. 9. С. 1504; *Medvedeva O.I., Kambulova S.S., Ulakhovich N.A., Vorobev V.V., Evtugin V.G., Khaldeeva E.V., Kutyreva M.P.* // Russ. J. Gen. Chem. 2017. Vol. 87. N 9. P. 1985. doi 10.1134/S1070363217090146

Interaction of Polybenzoylthiocarbamate-Modified Hyperbranched Polyester with Co(II) and Cu(II) Nitrates

M. P. Kutyreva^{a,*}, A. F. Maksimov^b, A.-M. P. Ernandes^b, A. A. Zhukova^b,
A. R. Gataulina^a, and G. A. Kutyrev^b

^a Kazan Federal University, Kazan, 420008 Russia

^b Kazan National Research Technological University, Kazan, 420015 Russia

*e-mail: mkutyreva@mail.ru

Received July 25, 2019; revised July 25, 2019; accepted August 5, 2019

The interaction of $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ with hyperbranched polyether containing 7 terminal benzoylthiocarbamate groups was studied by IR-Fourier and electron absorption spectroscopy. A new polynuclear complexes of Co(II) and Cu(II) with polybenzoylthiocarbamate-modified hyperbranched polyether were synthesized. It was found that the oxygen and sulfur atoms of the peripheral benzoylthiocarbamate fragments of the macroligand participate in coordination with metal ions, the composition of the complex forms $\text{M:L}=7:1$ of the logarithms of the conditional stability constants was 17.30 ± 2.77 for the cobalt(II) complex and 15.92 ± 2.28 for the copper complex(II).

Keywords: metal complexes of copper(II) and cobalt(II), hyperbranched polyether, polybenzoylthiocarbamate