

ИОНИЗАЦИЯ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННОГО ПОЛИЭФИРА С ТЕРМИНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ 3-[(2-АМИНОЭТИЛ)АМИНО]ПРОПИОНАТА

© 2020 г. А. Р. Гатаулина^{a,*}, П. О. Сидоров^b, С. В. Юртаева^c, В. А. Прытков^a,
Н. А. Улахович^a, Г. А. Кутырев^d, М. П. Кутырева^a

^a Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт имени А. М. Бутлерова,
ул. Кремлевская 18, Казань, 420008 Россия

^b Марсельский онкологический исследовательский центр, Марсель, 13009 Франция

^c Казанский физико-технический институт имени Е. К. Завойского Казанского научного центра
Российской академии наук, Казань, 420029 Россия

^d Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, 420015 Россия
*e-mail: agatauli@gmail.com

Поступило в Редакцию 26 августа 2019 г.

После доработки 26 августа 2019 г.

Принято к печати 28 августа 2019 г.

Разработаны методики синтеза полидентатного лиганда на основе гиперразветвленного полиэфира второй генерации, содержащего в терминальных положениях 3-[(2-аминоэтил)амино]пропионатные группы, и его комплекса с ионами меди(II). По данным ИК, электронной и ЭПР спектроскопии, координационные узлы в металлополимерном комплексе представляют собой парамагнитные центры $\text{CuN}_4\text{Solv}_2$, $\text{CuN}_2\text{O}_2\text{Solv}_2$ (Solv – H_2O , ДМСО).

Ключевые слова: гиперразветвленный полиэфираполи[3-(2-аминоэтил)амино]пропионат, металлокомплекс меди(II), ионизация, рН-потенциометрия, электронная спектроскопия

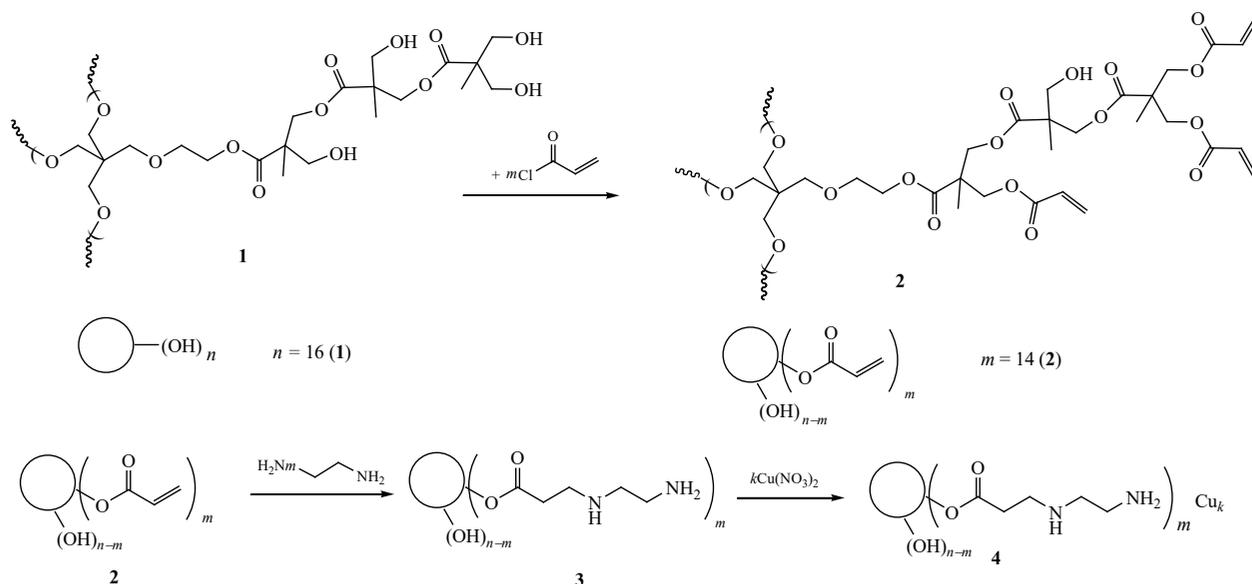
DOI: 10.31857/S0044460X20030151

Мультидентатные лиганды широко применяются в области функциональных самоорганизующихся систем для молекулярного распознавания, наноразмерных молекулярных устройств и катализа. Достижения макромолекулярной химии дендритных полимеров предоставляют возможности для разработки высокопроизводительных наноразмерных полидентатных хелатообразующих агентов с заданными молекулярным составом, размером и формой. Металлокомплексы дендритных хелатообразующих агентов обладают широкими возможностями потенциального применения, исследование их сложной структуры важно и в фундаментальном плане [1–5].

Знание химического строения и свойств полиядерных координационных металлических

комплексов играет важную роль в исследовании действия магнитных материалов, моделировании и понимании значения многоядерных реакционных центров в биологических процессах [6–8]. Например, в комплексах меди(II) с дендримерами полипропиленimina и полиамидоамина с концевыми амино- и карбоксигруппами ионы металла в зависимости от строения полидентатного макролиганда и рН среды могут связываться как с внешними амино- и карбоксигруппами, так и с внутренними амидными и третичными аминными группами [4, 9–15]. Подобные комплексы служат модельными соединениями при изучении транспорта ионов металлов в биологических системах [16, 17], участвуют в регенерации металлов [10] и обладают свойствами контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии [5, 17].

Схема 1.



Гиперразветвленные полимеры не менее успешно, чем дендримеры, могут быть использованы для создания новых современных материалов на основе полиядерных комплексов металлов, проявляющих биологическую активность. Макромолекулы гиперразветвленных полимеров хорошо растворимы в большинстве органических растворителей и обладают высокой удельной концентрацией поверхностных групп. Это обуславливает применение гиперразветвленных полимеров в качестве наноплатформ и наноконтейнеров для различных высокомолекулярных и низкомолекулярных веществ [2, 3, 18]. Нетоксичные биоразлагаемые гиперразветвленные полиэфирполиолы могут быть использованы в качестве базовой структуры для синтеза новых гибридных материалов с использованием последовательной функционализации органическими координирующими фрагментами и ионами металлов [3, 19–24].

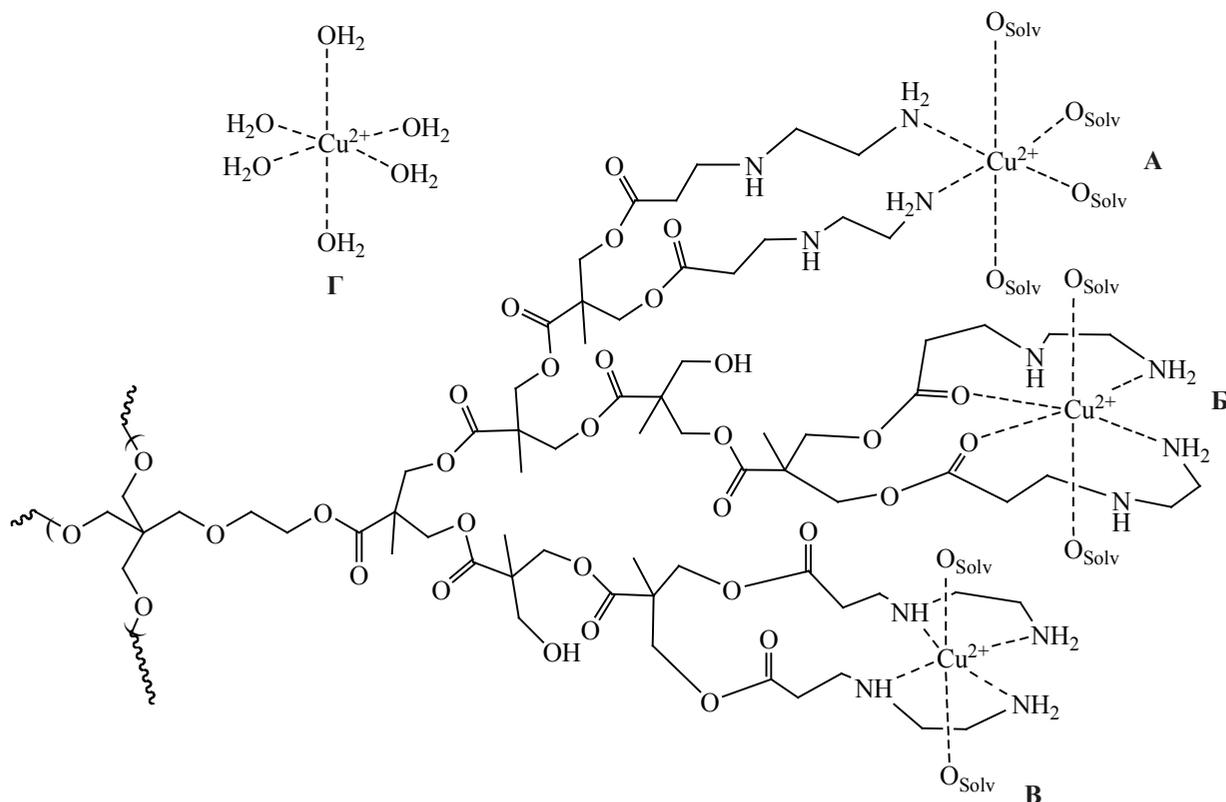
Ранее на платформе гиперразветвленных полиэфирполиолов нами были синтезированы полиамины и полиэфирополикарбоновые кислоты, способные к комплексообразованию с ионами *d*-металлов и лекарственными субстратами [25–30]. Изучение их физико-химических свойств показало, что наиболее перспективны амфифильные реагенты – аминопроизводные гиперразветвленных полиэфиров. В продолжение исследований, направленных на получение полидентатных макро-

лигандов и полиядерных металлокомплексов на базе гиперразветвленных полиэфиров, нами представлен гиперразветвленный полиэфирополиол второй генерации с терминальными сложноэфирными группами, включающими остаток этилендиамина. Это позволило объединить тенденции амфифильности и высокой комплексообразующей активности в одном макромолекулярном реагенте.

Синтез гиперразветвленного полиэфира с концевыми этилендиаминовыми фрагментами включал две стадии (схема 1). На первой стадии проведена модификация полиола **1** путем замещения концевых гидроксильных групп на акрилатные и получен полиакрилат **2**. На второй стадии происходит присоединение этилендиамина к полиакрилату **2** (аза-реакция по Михаэлю) с образованием этилендиаминного производного **3**.

Анализ ИК спектров исходного гиперразветвленного полиэфирополиола **1** и синтезированных соединений показал, что в ИК спектре полиакрилата **2** присутствуют полосы валентных колебаний связи O–H при 3452 см^{-1} с низкой интенсивностью, что свидетельствует о неполном замещении гидроксильных групп на акрилатные фрагменты [25, 29]. В ИК спектре гиперразветвленного полиэфирополи{3-[(2-аминоэтил)амино]пропионата} **3** в области $3352\text{--}3293 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются полосы валентных колебаний связей в группах OH, NH₂ и NH; увеличение и уширение полос в данной об-

Схема 2.



ласти связано с образованием внутри- и межмолекулярной сетки водородных связей. Полосы деформационных колебаний группы NH наблюдаются при 1658, 1648, 1556 см^{-1} . Наряду с валентными колебаниями связи C–N в группах CH_3 и CH_2 (2970–2880 см^{-1}) присутствуют полосы при 2829 см^{-1} , относящиеся, предположительно, к колебаниям связей фрагмента NHCH_2 [25, 29, 31].

В спектре ЯМР ^1H полиакрилата **2** наряду с сигналами протонов гиперразветвленного полиэфирополиола **1** наблюдается характерный набор сигналов винильных протонов акрилоильного фрагмента $\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ в виде трех мультиплетов при 5.78, 6.04 и 6.32 м. д. Количество акрилоильных фрагментов оценивали из расчета соотношения интегральных интенсивностей концевых групп $\text{CH}_2=\text{CH}$ и CH_3 сложноэфирного скелета гиперразветвленного полиэфира [22, 25]. По данным ЯМР ^1H , функционализация соединения **1** хлорангидридом акриловой кислоты прошла на 87.5±2%, т. е. в ходе реакции 14 из 16 групп OH заместились на акрилатные фрагменты. В спектре ЯМР ^1H поли-

эфирополи {3-[(2-аминоэтил)амино]пропионата} **3** наряду с сигналами протонов исходного гиперразветвленного полиэфирополиола наблюдаются сигналы протонов метиленовых групп фрагмента $\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ при 2.67–2.89 м. д. Отсутствие сигналов винильных протонов в области 5.78–6.32 м. д. свидетельствует о полном протекании реакции присоединения этан-1,2-диамина по двойным связям $\text{C}=\text{C}$ полиэфирополиакрилата.

Протолитические свойства полиамина **3** оценены по данным потенциометрического титрования с использованием функции Бьеррума и математической обработки экспериментальных данных по программе CPRESSP [25, 29, 33]. Среднее значение ступенчатой константы протонирования для соединения **3** превышает соответствующее значения для этан-1,2-диамина и составляет $\text{p}K_{\text{b(ср)}} = 6.01 \pm 0.05$. Анализ диаграммы долевого распределения протонированных форм (рис. 1) позволяет предположить блочный механизм протонирования с присоединением трех протонов. Основные протонированные формы полиэфирополи {3-[(2-ами-

Таблица 1. Параметры электронных спектров поглощения соединения **3**, комплекса **4** и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

Соединение	λ_{max} , нм	Полосы $d-d$ -переходов, см^{-1}	$\Delta\lambda$, нм	Предполагаемая структура, геометрия узла
3 ^а	275, 345, 400	–	–	CuN ₂ O ₂ ·Sol ₂ , октаэдр
3 ^б	280, 347, 407	–	–	
4 ^а	410, 660	15150	180	
4 ^б	400, 647	15456	157	
Cu(II) ^а	840–845	11900–11970	–	CuO ₄ ·Sol ₂ , октаэдр
Cu(II) ^б	804	12438	–	

^а Раствор в ДМСО. ^б Водный раствор.

ноэтил)амино]пропионата} **3**: (H_3L)³⁺, (H_6L)⁶⁺, (H_8L)⁸⁺, (H_{11}L)¹¹⁺, (H_{14}L)¹⁴⁺, (H_{17}L)¹⁷⁺, (H_{25}L)²⁵⁺, (H_{28}L)²⁸⁺.

Соединение **3** (L) было использовано для получения водорастворимого металлополимерного комплекса. В качестве комплексообразователя был выбран ион Cu(II) (схема 1), предполагаемые типы координационных узлов представлены на схеме 2.

Для получения информации о составе и строении металлоцентра были использованы методы ИК, электронной спектроскопии и ЭПР. По данным ИК спектров полиэфира **3** и металлокомплекса **4** наблюдается уменьшение интенсивности полосы деформационных колебаний связи N–H (1552 см^{-1}), уменьшение интенсивности и расще-

пление полосы валентных колебаний связи C=O ($1729, 1708 \text{ см}^{-1}$). Вероятно, в комплексообразовании участвуют атомы азота аминогрупп и атомы кислорода группы C=O, с возможной координацией лиганда по типу **Б** (схема 2). Об этом свидетельствуют полосы поглощения в ИК спектре металлокомплекса при $412 [\nu(\text{Cu}-\text{N})]$ и $532 \text{ см}^{-1} [\nu(\text{Cu}-\text{O})]$ [31, 34–36].

Параметры электронных спектров поглощения полиидентатного лиганда **3** и комплекса **4** в растворе (вода, ДМСО) в диапазоне 200–1000 нм представлены в табл. 1. В электронных спектрах растворов соединения **3** в воде и ДМСО присутствуют несколько полос поглощения в области 275–420 нм, относящихся к $n \rightarrow \pi^*$ -переходам хромофорных

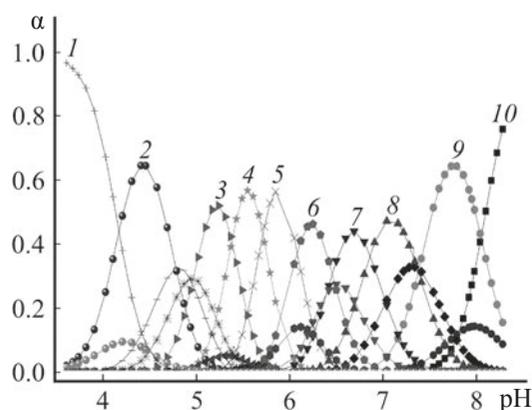


Рис. 1. Долевое распределение ионизированных и ассоциированных форм для соединений **3**. 1 – $\text{H}_{28}\text{L}^{28+}$ ($K_i = 8.2$); 2 – $\text{H}_{25}\text{L}^{25+}$ ($K_i = 9.7$); 3 – $\text{H}_{20}\text{L}^{20+}$ ($K_i = 6.3$); 4 – $\text{H}_{17}\text{L}^{17+}$ ($K_i = 7.1$); 5 – $\text{H}_{14}\text{L}^{14+}$ ($K_i = 10.64$); 6 – $\text{H}_{11}\text{L}^{11+}$ ($K_i = 10.04$); 7 – H_8L^{8+} ($K_i = 10.77$); 8 – H_6L^{6+} ($K_i = 7.37$); 9 – H_3L^{3+} ($K_i = 8.53$); 10 – L.

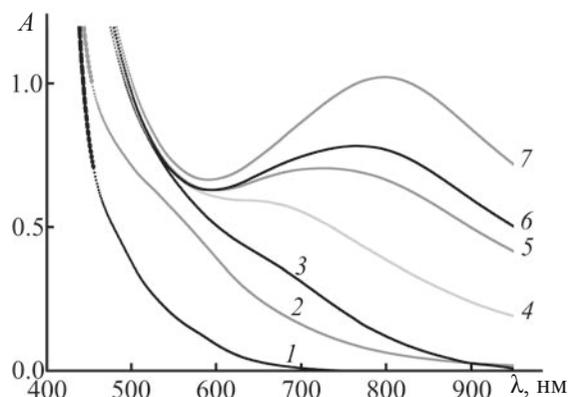


Рис. 2. Электронные спектры поглощения соединения **3** (1) и в присутствии ионов металла при мольном соотношении M:L = 3:1 (2), 4:1 (3), 7:1 (4), 15:1 (5), 16:1 (6), 20:1 (7).

групп полиэфирной платформы и терминальных этилендиаминовых фрагментов. В спектре комплекса **4** в видимой области наблюдается полоса при 647 (в водном растворе) и 660 нм (в ДМСО), соответствующая $d-d$ -переходу Cu^{2+} (${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g}$). Анализируя положения полос поглощения и основываясь на данных работ [36–38], мы сделали предположение об октаэдрической геометрии координационных полиэдров меди(II) (табл. 1).

Для уточнения динамики формирования координационных узлов меди(II) были изучены системы Cu(II) –соединение **3** при постоянной концентрации лиганда (10^{-3} моль/л) и переменной концентрации меди(II) в различных соотношениях металл–лиганд (M:L) (рис. 2). Свободные ионы Cu(II) в растворе в ДМСО в электронных спектрах имеют полосу поглощения вблизи 850 нм ($\sim 11800 \text{ см}^{-1}$), кислородному октаэдру в гексааквакомплексе меди(II) соответствует полоса 804 нм ($\sim 12500 \text{ см}^{-1}$) [41]. В системе Cu(II) –соединение **3** с увеличением количества ионов металла наблюдается сдвиг полосы $d-d$ -перехода, а, следовательно, изменяется состав и структура координационного узла (рис. 2).

При постепенном увеличении количества Cu(II) в матрице полимера до соотношения 3:1 (при избытке связывающих позиций в лиганде) наблюдается слабая полоса вблизи 550 нм ($\sim 18200 \text{ см}^{-1}$), что означает заполнение узлов **B** с координацией CuN_4 (схема 2) в экваториальных позициях. При дальнейшем увеличении количества металла [соотношениях (4:1)–(7:1)] полоса смещается в область 675 нм ($\sim 14800 \text{ см}^{-1}$), что соответствует узлам **A**, **B** с экваториальной координацией CuN_2O_2 ; при дальнейшем увеличении концентрации металла и дефиците лигандов (ато-

Таблица 2. Параметры спектров ЭПР комплекса **4** и гексааквакомплекса меди(II)

Комплекс	Образец	g_{\parallel}	g_{\perp}	$A_{\parallel} \times 10^{-4}, \text{ см}^{-1}$	$g_{\parallel}/A_{\parallel}, \text{ см}$	Состав координационного узла
4	Смола					
	обменные центры	2.097	2.097	41.6	–	–
	моноядерный тип	2.256	2.080	175.0	128.9	$\text{CuN}_4 \cdot \text{Sol}_2$
	Раствор, $c = 10^{-2}$ моль/л	2.252	2.060	187.1	120.4	$\text{CuN}_4 \cdot \text{Sol}_2$ (B)
$\text{Cu(II)} \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$	Раствор	2.401	2.074	125.0	192.1	$\text{CuO}_4 \cdot \text{Sol}_2$ (Г)
		2.403	2.083	126.9	189.4	$\text{CuO}_4 \cdot \text{Sol}_2$

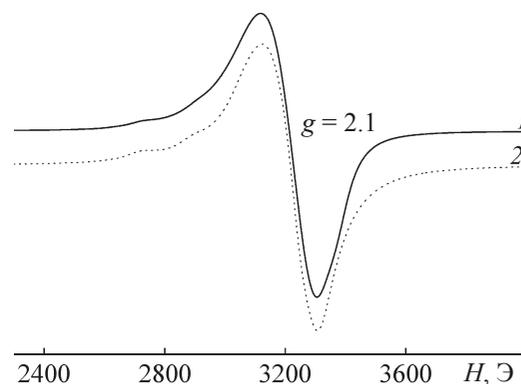


Рис. 3. Спектр ЭПР комплекса **4** в твердой фазе (200 К, частота 9.424 ГГц). 1 – экспериментальный спектр, 2 – спектр, построенный в результате моделирования в соответствии с параметрами, приведенными в табл. 2.

мов азота) полоса поглощения наблюдается при $\lambda \sim 800$ нм, и формируется экваториальный узел **Г** CuO_4 . При некоторых соотношениях M:L узлы CuN_2O_2 и CuO_4 присутствуют в растворе одновременно, в частности, при соотношениях (15:1)–(20:1), о чем свидетельствует форма полосы поглощения (рис. 2).

Для выяснения и уточнения экваториального окружения в координационном узле иона Cu(II) в синтезированном комплексе с гиперразветвленным полиэфираполиамином **3** методом ЭПР были изучены твердые образцы (рис. 3) металлополимерного комплекса **4** и его растворы (рис. 4) в ДМСО. Полученные данные оптической спектроскопии согласуются с данными ЭПР, принимая во внимание, что для ЭПР использовались растворы с концентрацией в 10 раз большей, из-за уменьшения добротности резонатора в присутствии рас-

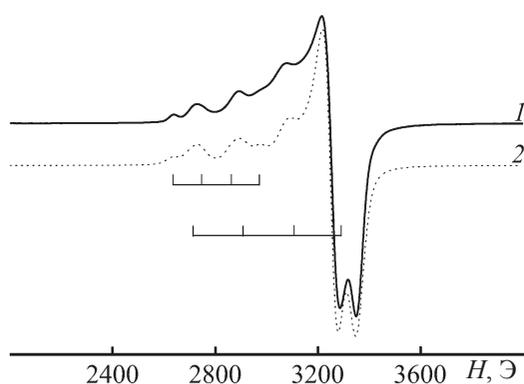


Рис. 4. Спектр ЭПР комплекса **4** в ДМСО ($c_4 = 1 \times 10^{-2}$ моль/л, 200 К, частота 9.445 ГГц). *1* – экспериментальный спектр, *2* – спектр, построенный в результате моделирования в соответствии с параметрами, приведенными в табл. 2.

творителя ДМСО и, следовательно, амплитуды сигнала ЭПР.

В неразбавленных образцах регистрировали спектр обменно-связанных парамагнитных центров меди(II) (рис. 3). Сверхтонкая структура в спектре ЭПР не наблюдалась, поскольку сверхтонкое взаимодействие электронного спина иона меди(II) с собственным ядром, вероятнее всего, экранировано обменным взаимодействием между ионами меди. Спектр ЭПР измеряли в диапазоне температур 100–300 К, при этом форма спектра не изменялась. Линия ЭПР имела асимметричную форму, обусловленную присутствием в образце кроме обменно-связанных центров еще и моноядерных центров с азотным экваториальным окружением. Соотношение количества таких центров $\sim 2:1$. Таким образом, по данным спектров ЭПР, чуть менее 20% от всех ионов меди входят в состав моноядерных центров меди, а остальные участвуют в обмене.

При растворении образцов в ДМСО сигнал обменных комплексов меди исчезал и появлялись сигналы только от изолированных моноядерных парамагнитных центров меди с хорошо различимой сверхтонкой структурой (СТС) (рис. 4). Спектр ЭПР замороженного раствора имел сложный вид и свидетельствовал о присутствии в растворе двух типов комплексов с различными параметрами ЭПР и различным составом координационного узла. Форма спектра не изменялась в интервале температур 100–270 К.

Спектры ЭПР хорошо описываются гамильтонианом аксиальной симметрии. Анализ спектров замороженных растворов и их моделирование позволили получить параметры g_{\parallel} , g_{\perp} и параметр СТС A_{\parallel} для двух типов комплексов (табл. 2). Спектр ЭПР представлял собой суперпозицию двух спектров от комплекса меди с азотным окружением в экваториальной плоскости (**B**) и комплекса меди с чисто кислородным окружением в экваториальной плоскости (**Г**) (схема 2).

Параметры СТС $A_{\parallel} \approx 187 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ и $g_{\parallel} 2.252$ комплекса **B** в ДМСО указывают на чисто азотное окружение иона меди в экваториальной плоскости (CuN_4) [39–41], а величина $|g_{\parallel}/A_{\parallel}| < 135 \text{ см}$ свидетельствует о плоском строении (об отсутствии псевдотетраэдрического искажения) экваториальной плоскости в октаэдрическом окружении иона металла [42–44]. Параметры комплекса **Г** в растворе, соответствующие кислородному окружению иона меди в экваториальной плоскости (CuO_4), очень близки параметрам гексааквакомплекса $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6$ [45]. Количественное соотношение ионов меди в координационных узлах **B** и **Г** в растворе составило приблизительно 2.5:1.

Исследована стехиометрия системы $\text{Cu}^{2+}\text{-L}$ с использованием метода изоляционных отношений (метод Жоба). Проводили измерения серии растворов, в которых сумма общих концентраций иона металла и лиганда постоянна, а отношение $n:m$ в комплексе Cu_nL_m непрерывно изменяется [25, 36, 46]. Определение условной константы устойчивости ($\lg \beta'$) и моделирование процессов комплексообразования гиперразветвленных полиэфирополиаминов с ионом $\text{Cu}(\text{II})$ выполнено методом молярных отношений [25, 46] с последующей математической обработкой экспериментальных данных с помощью программы SPSS [25]. Моделирование вели по матрице стехиометрии, учитывающей образование всех стериически возможных комплексных форм. На рис. 5 представлены экспериментальные и теоретически рассчитанные кривые метода молярных отношений и долевое распределение различных комплексных форм (при 660 нм) в зависимости от концентрации металла. Исходя из структуры платформы полиэфирополиола **1**, для соединения **3** наиболее термодинамически выгодны комплексные формы 7:1 (65.05%) и 10:1 (53.17%) со значениями логарифмов констант

устойчивости ($\lg\beta'$) 31.79 ± 0.1 и 43.10 ± 0.8 соответственно. Для комплекса **4** предполагается структура с координацией комплексообразователя к двум этилендиаминным фрагментам, расположенным в одном терминальном ветвлении.

Таким образом, синтезированы новый полидентатный амифильный лиганд – гиперразветвленный полиэфиополи{3-[(2-аминоэтил)амино]пропионат} – и его водорастворимый металлополимерный комплекс с ионами Cu(II). Комплексный анализ данных ИК, электронной и ЭПР спектроскопии позволил установить геометрию координационных узлов в металлоцентрах Cu(II) комплекса. В концентрированном состоянии в комплексах меди с гиперразветвленными полиэфиополиолами второй генерации, функционализированными в терминальном положении фрагментами этилендиамина, образуются димеры со связью Cu(II)–Cu(II). Параметры СТВ меди в замороженных растворах позволили определить локальную структуру центров меди и предложить модели их строения. Все исследованные комплексы Cu(II) с полиэфиополиаминами имеют шестикординированную структуру в форме вытянутого октаэдра. В матрице гиперразветвленного полиэфиополи[3-(2-аминоэтил)амино]пропионата выявлены три вида координационных узлов Cu(II): CuN_4Sol_2 , $\text{CuN}_2\text{O}_2\text{Sol}_2$ и CuO_4Sol_2 , (Sol – H_2O , ДМСО) с псевдотетраэдрическим искажением координатного узла в экваториальной плоскости. В разбавленных растворах (0.1%) дополнительно присутствовали парамагнитные центры со структурой аквакомплекса меди.

Динамика формирования металлополимерного комплекса при насыщении полимерной платформы гиперразветвленного полиэфиополиамина ионами металла в растворе характеризуется уменьшением количества атомов азота в экваториальной позиции координационной сферы иона меди(II) с дальнейшим изменением структуры парамагнитных центров. Вероятно, это связано с влиянием групп растворителя или их вхождением в ближайшую координационную сферу меди. Аналогичный эффект наблюдается при растворении устойчивых комплексов в ДМСО. В ближайшей координационной сфере происходит перестройка соседних лигандов, связанная с вхождением атомов кислорода в экваториальную плоскость либо с усилением поворотной изомерии. При этом атомы азота

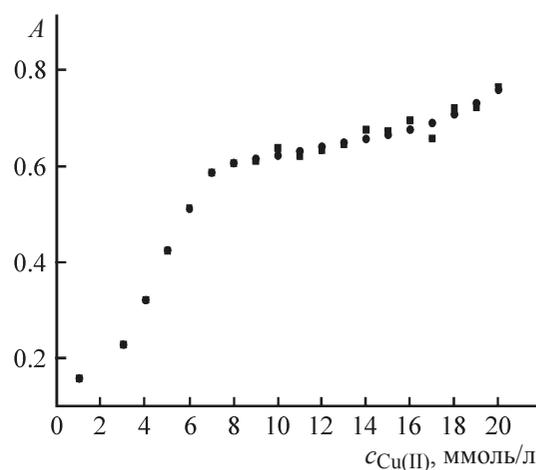


Рис. 5. Экспериментальные и расчетные кривые метода молярных отношений в зависимости от концентрации иона металла в растворе для комплекса **4**. ■ – эксперимент, ● – расчет.

разворачиваются настолько, что оказываются в аксиальных позициях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали алифатический гиперразветвленный полиэфиополиол [ядро – этоксилированный пентаэритрит, мономер – 2,2-ди(гидроксиметил)пропановая кислота] второй генерации (Sigma-Aldrich, 16 групп OH, M 1749 г/моль, гидроксильное число 490–520 мг/г KOH), хлорангидрид акриловой кислоты (97%), этилендиамин, триэтиламин (99%, Acros); $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; органические растворители (ЧДА, ОСЧ и ХЧ): ацетон, ТГФ, этанол, пропан-2-ол, бензол, дихлорметан, петролейный эфир, диметилсульфоксид (Acros). Из растворителей предварительно удаляли воду и очищали стандартными методами.

Синтезированный полиэфиополи{3-[(2-аминоэтил)амино]пропионат} **3** (L) характеризуется аминным числом 413 ± 8 мг(HCl)/г, количество терминальных фрагментов этилендиамина $m = 14$, степень функционализации 87.5 ± 2 [32]. При определении аминного числа и доли аминных групп (%) титрованием применяли фиксальный 0.1 М. раствор HCl, разбавленный 50%-ным раствором изопропилового спирта в воде. Полученные растворы разбавляли соответствующими растворами для создания фиксированной концентрации. Исходные и рабочие растворы соединений **3** и **4** готовили растворением точных навесок в органиче-

ских растворителях и использовали в течение суток. Рабочие растворы ($c = 1 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-2}$ моль/л) готовили методом последовательных разбавлений и расходовали в течение 1 сут. Для спектрофотометрических измерений использовали 0.1 М. раствор LiClO_4 , приготовленный растворением точной навески в ДМСО.

ИК спектры исследуемых соединений регистрировали на Фурье-спектрометре Spectrum 400 (PerkinElmer) с приставкой НВПО Алмаз KRS-5 в диапазоне $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$. Спектры ЯМР (CDCl_3) записывали на спектрометре ЯМР с Фурье-преобразованием Avance 400 Bruker с рабочими частотами 400 (^1H) и 125.77 МГц (^{13}C). рН-Метрическое титрование проводили с помощью титровальной станции модульной конструкции AT-210 (Kioto Electronics, Япония) при $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$. Спектры ЭПР образцов (твердых и замороженных растворов) регистрировали на спектрометре ЭПР 3-сантиметрового диапазона Bruker-200, частота СВЧ – 9.4 ГГц, микроволновая мощность – 20 мВт, амплитуда модуляции магнитного поля – 5 Гс. Спектры ЭПР изучали в диапазоне температур $150 - 300 \text{ K}$.

Гиперразветвленный полиакрилат (2) получали по известной методике [25, 29, 30] в смеси бензол-ацетон при соотношении 1:хлорангидрид акриловой кислоты = 1:20, продолжительность реакции – 20 ч, 50°C . Выход 70%. ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 3442 (O–H), 3061 (=C–H), 2982–2886 (CH_3, CH_2), 1733 (C=O), 1635, 1619 (C=C), 1472–1460, 1400–1372 [$\delta(\text{CH}_3, \text{CH}_2)$], 1409 [$\delta(=\text{CH}_2)$], 1297–1133 (C–O_{эфир}), 1062, 1001 (O–C), [$\delta(\text{OH})$], 986, 809 [$\delta(\text{CH}=\text{CH}_2)$]. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), $\delta, \text{м. д.}$: 1.22–1.30 м [36H, OC(O)CMe], 2.69 уш. с (7H, CH_2OH), 3.56–3.60 м (24H, CH_2OH , OCH_2C), 4.26 м [48H, $\text{CH}_2\text{OC(O)}$], 5.80 м (14H, $\text{CH}_2=\text{CH}$), 6.07 м (14H, $\text{CH}_2=\text{CH}$), 6.50 м (14H, $\text{CH}_2=\text{CH}$).

Гиперразветвленный полиэфиополи{3-[(2-аминоэтиламино)пропионат] (3)} получали присоединением этан-1,2-диамина к полиэфиополиакрилату 2 по методике, описанной в работах [30] при соотношении соединение 2:этан-1,2-диамин = 1:16, продолжительность реакции – 20 ч, комнатная температура. Выход 75%. ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 3352–3293 (O–H, N–H), 2970–2880 (CH_3, CH_2), 2829 (CH_2NH), 1732 (C=O), 1662, 1648, 1556 [$\delta(\text{NH})$], 1464 ш, 1406–1369 [$\delta(\text{CH}_3, \text{CH}_2)$], 1369

[$\delta(\text{CH}_2\text{N})$], 1297–1125 (C–O_{эфир}), 1054–1008 [(O–C), $\delta(\text{OH})$]. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), $\delta, \text{м. д.}$: 1.14–1.29 м [36H, OC(O)CMe], 2.37 т [(O)CCH₂CH₂N, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$], 2.67 т [CH_2NH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 5.8$], 2.68 т [CH_2NH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 5.8$], 2.80 т [CH_2NH , $^3J_{\text{HH}} = 5.1$], 2.81 т [CH_2NH , $^3J_{\text{HH}} = 5.1$], 2.87 т [CH_2NH , $^3J_{\text{HH}} = 5.8$], 2.89 т [CH_2NH , $^3J_{\text{HH}} = 5.8$], 3.26–3.28 м [$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$], 3.85–3.89 м [$\text{CH}_2\text{OC(O)}$], 6.44 уш. с (CH_2OH). Найдено, %: C 52.16; H 7.89; N 11.80. $\text{C}_{145}\text{H}_{268}\text{N}_{28}\text{O}_{59}$. Вычислено, %: C 52.02; H 8.01; N 11.72.

Комплекс полиэфиополи{3-[(2-аминоэтил)-амино]пропионата} с ионами Cu(II) (4). К раствору соединения 3 (0.12 ммоль) в ТГФ (10 мл) добавляли раствор нитрата меди(II) (1.92 ммоль) в этаноле (20 мл) (соотношение 1:16). Смесь перемешивали при комнатной температуре, образующийся комплекс выпадал в осадок. Продолжительность реакции 8 ч при 25°C . По окончании реакции осадок отделяли от растворителя декантацией, затем последовательно промывали ТГФ и этанолом, сушили в вакууме. Выход 81%. Темно-коричневая смола, растворимая в воде, смеси вода-спирт, ДМСО. ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 3437–3251 (O–H, N–H), 2974–2891 (CH_3, CH_2), 1729, 1708 (C=O), 1664–1578 [$\delta(\text{NH})$], 1458 ш, 1378–1331 [$\delta(\text{CH}_3, \text{CH}_2)$], 1225, 1149 (C–O_{эфир}), 1042–1010 (O–C), [$\delta(\text{OH})$], 532 (Cu–O), 412 (Cu–N). Найдено, %: C 21.50; H 4.70; N 11.44; Cu 16.20. $\text{C}_{145}\text{H}_{394}\text{Cu}_{21}\text{N}_{70}\text{O}_{248}$. Вычислено, %: C 20.67; H 4.68; N 11.65; Cu 15.85.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Uflyand I.E., Dzhardimalieva G.I. // J. Coord. Chem. 2018. Vol. 71. N 9. P. 1272. doi 10.1080/00958972.2018.1465567
2. Gao C., Yan D. // Prog. Polym. Sci. 2004. Vol. 29. P. 183. doi 10.1016/j.progpolymsci.2003.12.002
3. Yates C.R., Hayes W. // Eur. Polym. J. 2004. Vol. 40. P. 1257. doi 10.1016/j.eurpolymj.2004.02.007
4. Diallo M., Balogh L., Shafagati A., Johnson I.H., Goddard W.A., Tomalia D.A. // Environ. Sci. Technol. 1999. Vol. 33. N 5. P. 820. doi 10.1021/es980521a
5. Jang W.-D., Kamruzzaman Selim K.M., Lee C.-H.,

- Kang I.-K. // *Prog. Polym. Sci.* 2009. Vol. 34. P. 1. doi 10.1016/j.progpolymsci.2008.08.003
6. Manoj E., Kurup M.R.P., Punnoose A. // *Spectrochim. Acta. (A)*. 2009. Vol. 72. N 3. P. 474. doi 10.1016/j.saa.2008.10.030
7. Wang S.J., Brechbiel M., Wiener E.C. // *Invest. Radiol.* 2003. Vol. 38. N 10. P. 662. doi 10.1097/01.rli.0000084887.47427.75
8. Labieniec M., Watala C. // *Cent. Eur. J. Biol.* 2009. Vol. 4. N 4. P. 434. doi 10.2478/s11535-009-0056-7
9. Ottaviani M.F., Montalti F., Turro N.I., Tomalia D.A. // *J. Phys. Chem. (B)*. 1997. Vol. 101. N 2. P. 158. doi 10.1021/jp962857h
10. Bosman A.W., Schenning A.P.H.J., Janssen R.A.J., Meijer E.W. // *Chem. Ber. Recueil*. 1997. Vol. 130. P. 725. doi 10.1002/cber.19971300608
11. Krot K.A., Danil de Namor A.F., Aguilar-Cornejo A., Nolan K.B. // *Inorg. Chim. Acta.* 2005. Vol. 358. P. 3497. doi 10.1016/j.ica.2005.05.001
12. Diallo M.S., Christie S., Swaminathan P., Balogh L., Shi X., Um W., Papelis C., Goddard W.A., Jonson J.H. // *Langmuir*. 2004. Vol. 20. N 7. P. 2640. doi 10.1021/la036108k
13. Zhou L., Russell D.H., Zhao M., Crooks R.M. // *Macromolecules*. 2001. Vol. 34. N 11. P. 3567. doi 10.1021/ma001782j
14. Ottaviani M.F., Bossmann S., Turro N.J., Tomalia D.A. // *J. Am. Chem. Soc.* 1994. Vol. 116. N 2. P. 661. doi 10.1021/ja00081a029
15. Floriano P.N., Noble, Schoonmaker J.M., Poliakoff E.D., McCarley R.L. // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. Vol. 123. N 43. P. 10545. doi 10.1021/ja010549d
16. Mecke A., Uppuluri S., Sassanella T.M., Lee D.K., Ramamoorthy A., Baker J.R., Jr., Orr B.G., Banaszak Holl M.M. // *Chem. Phys. Lipids*. 2004. Vol. 132. N 1. P. 3. doi 10.1016/j.chemphyslip.2004.09.001
17. Kobayashi H., Kawamoto S., Jo S.K., Bryant H.L., Jr., Brechbiel M.W., Star R.A. // *Bioconj. Chem.* 2003. Vol. 14. N 2. P. 388. doi 10.1021/bc025633c
18. Inoue K. // *Prog. Polym. Sci.* 2000. Vol. 25. N 4. P. 453. doi 10.1016/S0079-6700(00)00011-3
19. Žagar E., Žigon M. // *Prog. Polym. Sci.* 2011. Vol. 36. N 1. P. 53. doi 10.1016/j.progpolymsci.2010.08.004
20. Häußler M., Dong H., Tang B.Z. *Inorganic and Organometallic Macromolecules: Design and Application*. Springer Science+Business Media, LLC, 2008. P. 21. doi 10.1007/978-0-387-72947-3_2
21. Zhong Z., Song Y., Engbersen J.F.J., Lok M.C., Hennink W.E., Feijen J. // *J. Control Release*. 2005. Vol. 109. N 1–3. P. 317. doi 10.1016/j.jconrel.2005.06.022
22. Reul R., Nguyen J., Kissel T. // *Biomaterials*. 2009. Vol. 30. N 29. P. 5815. doi 10.1016/j.biomaterials.2009.06.057
23. Arote R., Kim T.H., Hwang Y.K., Jiang H.L., Nah J.W., Cho M.H., Cho C.S. // *Biomaterials*. 2007. Vol. 28. N 4. P. 735. doi 10.1016/j.biomaterials.2006.09.028
24. Reul R., Nguyen J., Biela A., Marxer E., Bakowsky U., Klebe G., Kissel T. // *Int. J. Pharm.* 2012. Vol. 436. N 1–2. P. 97. doi 10.1016/j.ijpharm.2012.06.065
25. Kutyreva M.P., Gataulina A.R., Kutyrev G.A., Ulakhovich, N.A., Newman T., Khasanova E.M., Bondar O.V., Yurtaeva S.V., Ziganshina S.A., Khaldeeva E.V. // *Inorg. Chim. Acta.* 2016. Vol. 450. P. 101. doi 10.1016/j.ica.2016.04.013
26. Khannanov, A.A., Kutyreva M.P., Ulakhovich N.A., Gataulina A.R., Bondar O.V., Zakharova L.Y., Kutyrev G.A. // *Fluid Phase Equilibria*. 2016. Vol. 411. P. 93. doi 10.1016/j.fluid.2015.12.023
27. Кутырева М.П., Усманова Г.Ш., Улахович Н.А., Медведева О.И., Сякаев В.В., Зиганшина С.А., Кутырев Г.А. // *Высокомолекулярное соединение*. (Б). 2013. Т. 55. С. 463; Kutyreva M.P., Usmanova G. Sh., Ulakhovich, N.A., Medvedeva O.I., Syakaev V.V., Ziganshina S.A. // *Polym. Sci. (B)*. 2013. Vol. 55. N 3–4. P. 201. doi 10.1134/S1560090413040052
28. Гатаулина А.Р., Ханнанов А.А., Малиновских О.А., Бондарь О.В., Улахович Н.А., Кутырева М.П. // *ЖОХ*. 2013. Т. 83. Вып. 12. С. 1987; Gataulina A.R., Khannanov A.A., Malinovskikh O.A., Bondar O.V., Ulakhovich N.A., Kutyreva M.P. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2013. Vol. 83. N 12. P. 2269. doi 10.1134/S1070363213120074
29. Гатаулина А.Р., Хасанова Э.М., Улахович Н.А., Кутырев Г.А., Кутырева М.П. // *ЖОХ*. 2018. Т. 88. Вып. 9. С. 1532; Gataulina A.R., Khasanova E.M., Ulakhovich N.A., Kutyrev G.A., Kutyreva M.P. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2018. Vol. 88. N 9. P. 1874. doi 10.1134/S1070363218090189
30. Кутырева М.П., Гатаулина А.Р., Кутырев Г.А., Низамов И.С., Улахович Н.А. // *ЖОХ*. 2011. Т. 81. Вып. 7. С. 1187; Kutyreva M.P., Gataulina A.R., Kutyrev G.A., Nizamov I.S., Ulakhovich N.A. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2011. Vol. 81. N 7. P. 1535. doi 10.1134/S1070363211070206
31. Bellamy L.J. *The Infrared Spectra of Complex Molecules Volume Two Advances in Infrared Group Frequencies*, London, New York: Methuen Inc., Chapman and Hall, 1980. 300 p. doi 10.1007/978-94-011-6520-4
32. Торопцева А.М., Белогородская К.В., Бондаренко В.М. *Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений*. Л.: Химия, 1972. С. 127.
33. Kutyreva M.P., Ulakhovich N.A., Sidorov P.O., Kutyrev G.A., Gataulina A.R., Salnikov Yu.I. // *World Appl*

- Sci. J. 2013. Vol. 26. N 7. P. 973. doi 10.5829/idosi.wasj.2013.26.07.13533
34. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.; *Nakamoto K.* Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. New York: John Wiley & Sons Inc., 1970. doi 10.1002/bbpc.19710750622
35. *Kacan M., Turkyilmaz M., Karabulut F., Altun O., Baran Y.* // Spectrochim. Acta (A). 2014. Vol. 118. P. 572. doi 10.1016/j.saa.2013.09.031
36. *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
37. *Ливер Э.* Электронная спектроскопия неорганических соединений. М.: Мир, 1987. Ч. 2. 445 с.; *Lever A.B.P.* Inorganic Electronic spectroscopy in studies in physical and theoretical chemistry. Amsterdam: Elsevier, 1984. 863 p. doi 10.1002/bbpc.19850890122
38. *Волченкова И.И.* // ТЭХ. 1973. Т. 9. № 5. С. 627.
39. *Rybak-Akimova E.V., Nazarenko A.Y., Chen L., Krieger P.W., Herrera A.M., Tarasov V.V., Robinson P.D.* // Inorg. Chim. Acta. 2001. Vol. 324. N 1–2. P. 1. doi 10.1016/S0020-1693(01)00495-9
40. *Кокорин А.И., Венгерова Н.А., Кири Ю.Э., Замараев К.И.* // Докл. АН СССР. 1972. Т. 202. № 3. С. 597.
41. *Kirsh Yu.E., Kovner V.Ya., Kokorin A.I., Zamaraev K.I., Chernyak V.Ya., Kabanov V.A.* // Eur. Polym. J. 1974. Vol. 10. N 8. P. 671. doi 10.1016/0014-3057(74)90178-5
42. *Pilbrow J.R.* Transition Ion Electron Paramagnetic Resonance. Oxford: Clarendon Press, 1990. 717 p. doi 10.1002/bbpc.19910951036
43. *Peisach J., Blumberg W.E.* // Arch. Biochem. Biophys. 1974. Vol. 165. N 2. P. 691. doi 10.1016/0003-9861(74)90298-7
44. *Sakaguchi U., Addison A.W.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1979. N 4. P. 600. doi 10.1039/DT9790000600
45. *Lewis W.B., Alei M., Jr., Morgan L.O.* // J. Chem. Phys. 1966. Vol. 44. N 6. P. 2409. doi 10.1063/1.1727057
46. *Бек М., Надьял И.* Исследование комплексообразования новейшими методами. М.: Мир, 1989, 413с.; *Beck M., Nagypál I.* Chemistry of complex equilibria. Budapest: Akadémiai Kiadó, 1990, 402 p. doi 10.1002/prac.19913330133

Ionization and Complexing Properties of Poly[3-(2-aminoethyl)amino]propionate Hyperbranched Polyester

**A. R. Gataulina^{a,*}, P. O. Sidorov^b, S. V. Yurtaeva^c, V. A. Prytkov^a, N. A. Ulakhovich^a,
G. A. Kutyrva^d, and M. P. Kutyrva^a**

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

^b *Centre de Recherche en Cancérologie de Marseille, Institut Paoli-Calmette,
Aix-Marseille University, Marseille, 13009 France*

^c *E. K. Zavoisky Kazan Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences, Kazan, 420029 Russia*

^d *Kazan National Research Technological University, Kazan, 420015 Russia*

Received August 26, 2019; revised August 26, 2019; accepted August 28, 2019

Methods for the synthesis of a polydentate ligand based on a second-generation hyperbranched polyester containing 3-(2-aminoethyl)amino]propionate groups and its metal complex with copper(II) ions were developed. Based on the data of IR, electron and EPR spectroscopy, it was found that the coordination sites in the metal-polymer complex are paramagnetic centers of the composition $\text{CuN}_4\text{Solv}_2$, $\text{CuN}_2\text{O}_2\text{Solv}_2$ (Solv = H_2O , DMSO).

Keywords: hyperbranched polyester poly[3-(2-aminoethyl)amino]propionate, copper(II) metal complex, ionization, pH potentiometry, electron spectroscopy