

СИНТЕЗ ЭТИЛ-2,2-ДИ{[(БЕНЗОИЛКАРБАМОТИОИЛ)-ОКСИ]МЕТИЛ}ПРОПАНОАТА И ЕГО КОМПЛЕКСОВ С ИОНАМИ Cu(II) И Co(II)

© 2020 г. А. Ф. Максимов^а, А. А. Жукова^а, А.-М. П. Эрнандес^а,
М. П. Кутырева^б, А. Р. Гатаулина^б, Г. А. Кутырев^{а,*}

^аКазанский национальный исследовательский технологический университет,
ул. К. Маркса 68, Казань, 420015 Россия

^бКазанский федеральный университет, Казань, 420008 Россия
*e-mail: genkutyrev@mail.ru

Поступило в Редакцию 17 марта 2020 г.

После доработки 17 марта 2020 г.

Принято к печати 27 марта 2020 г.

Структура и состав этилового эфира 2,2-ди{[(бензоилкарбамотиоил)окси]метил}пропановой кислоты и его комплексов (1:1) с ионами Cu(II) и Co(II) установлены с использованием методов электронной, ИК и ЯМР ¹H, ¹³C спектроскопии и элементного анализа. Формирование координационного узла происходит с участием атомов O и S бензоильных и карбамотиоилокси групп обеих ветвей лиганда с реализацией октаэдрического с тетрагональным искажением окружения иона Cu(II) и пятикоординированной квадратно-пирамидальной конфигурации координационного узла иона Co(II). Методами ДСК и ТГА определены температурные характеристики полученного соединения и его комплексов.

Ключевые слова: *N*-бензоилтиокарбаматы, гиперразветвленные полиэферы, эфиры пропановой кислоты, комплексы Cu(II) и Co(II)

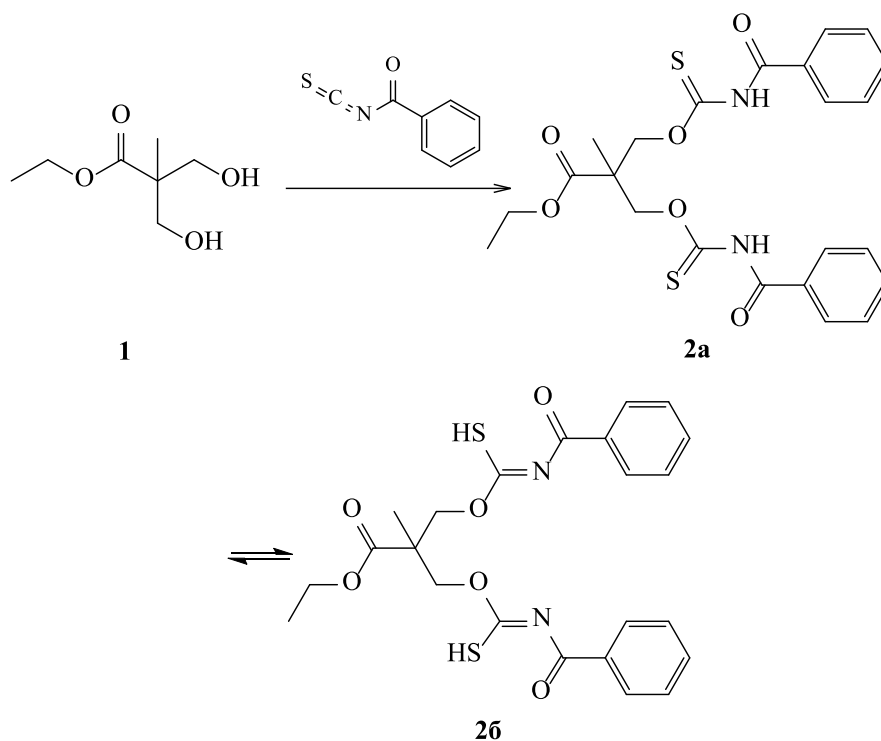
DOI: 10.31857/S0044460X20070148

Гиперразветвленные полиэферы благодаря особой пространственной организации, хорошей растворимости, малой токсичности и высокой концентрации терминальных функциональных групп широко используются для синтеза различных координационно-экстракционных систем [1–3], биологически активных веществ [4–6] и драйверов лекарственных препаратов [7–9]. Гиперразветвленные полиэферы с концевыми карбоксильными [10–13], амино- [12–14], фосфорил- [15–17] и тиокарбаматными [18–23] группами образуют устойчивые комплексы с ионами *d*-металлов и обладают выраженным антимикотическим действием. Поскольку дендритоподобные полиэфирополиолы содержат наряду с терминальными пространственно экранированными гидроксильными группами, степень функционализации полиэфирополиолов обычно не превышает 70% даже при действии высокоактивных ацилирующих реагентов.

Гиперразветвленный полиэфирополибензоилкарбамотиоат, полученный из полиэфирополиола второй генерации с *N*-бензоилизотиоцианатом даже в условиях избытка последнего, содержит только 7 из 16 возможных тиокарбаматных групп [19], а его металлокомплексные соединения с ионами Cu(II) и Co(II) имеют октаэдрические координационные центры. Координация иона металла осуществляется через атомы кислорода и серы карбонильной и кабамотиоатной групп каждого периферического бензоилкарбамотиоатного фрагмента при соотношении металл–функциональный фрагмент лиганда 1:1. Отсутствие в этих комплексах структур, в которых ион металла связан с двумя бензоилкарбамотиоатными группами, возможно, связано с их пространственной удаленностью друг от друга.

Чтобы выяснить, могут ли в координации с ионами Cu(II) и Co(II) участвовать две геминальные бензоилкарбамотиоатные группировки и какова

Схема 1.



будет при этом структура координационного узла, нами исследованы комплексообразующие свойства специально полученного этилового эфира 2,2-ди{[(бензоилкарбамотиоил)окси]метил}пропановой кислоты **2**, моделирующего концевые фрагменты гиперразветвленного лиганда. Эфир **2** получали присоединением бензоилизотиоционата к этил-(2,2-дигидроксиметил)пропаноату **1** (схема 1).

По данным спектроскопии ЯМР ^1H , реакция протекает с участием обеих гидроксильных групп соединения **1**. Протоны ароматического кольца резонируют в области 7.59–8.04 м. д., метиленовые протоны в группе $\text{CH}_2\text{OC}(\text{S})$ резонируют при 4.01 м. д. Соотношение интегральных интенсивностей сигналов протонов метильных C^2CH_3 и фенильных групп свидетельствует об образовании аддукта 1:2.

Данные спектра ЯМР ^{13}C указывают на существование соединения **2** в двух формах, образующихся в результате прототропной изомерии. Атомы углерода метиленовой группы CH_2OCSH в структуре **2b** резонируют при 61.37 м. д., а в тионной форме **2a** $\text{CH}_2\text{OC}(\text{S})$ – при 73.24 м. д. Углерод, связанный с группой SH, резонирует при 152.10 м. д. Карбонильные атомы углерода в бензоильных фрагментах соединения **2a** резонируют при

168.41 м. д., а в форме **2b** – при 172.35 м. д. Тиокарбонильные атомы углерода резонируют при 189.57 м. д. Подобная картина наблюдается в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C гиперразветвленного полиэфирополибензоилкарбамотиоата [20, 24, 25].

Основное различие ИК спектров соединения **2** и гиперразветвленного полиэфирополибензоилкарбамотиоата [20] – уменьшенная интенсивность полосы валентных колебаний групп OH в макролиганде и их полное исчезновение в спектре соединения **2**. Положение остальных характеристических полос в спектрах соединения **2** и гиперразветвленного полиэфирополибензоилкарбамотиоата аналогично [20]: полосы валентных колебаний связи N–H находятся при 3263 и 3434 cm^{-1} , полосы Амид II и III – при 1576, 1516 и 1297 cm^{-1} . Полосы при 1724, 1669, и 1254, 710 cm^{-1} соответствуют валентным колебаниям связей $\text{C}=\text{O}_{\text{эфир}}$, $\text{C}=\text{O}_{\text{Bz}}$ и $\text{C}=\text{S}$ [24, 26]. Образование тиольной формы **2b** подтверждается появлением слабой полосы валентных колебаний связи S–H при 2686 cm^{-1} и полосы связи C–S при 611 cm^{-1} [25]. В случае гиперразветвленного полиэфирополибензоилкарбамотиоата тиольная форма в ИК спектре не фиксируется, возможно, вследствие полидисперсности макролиганда.

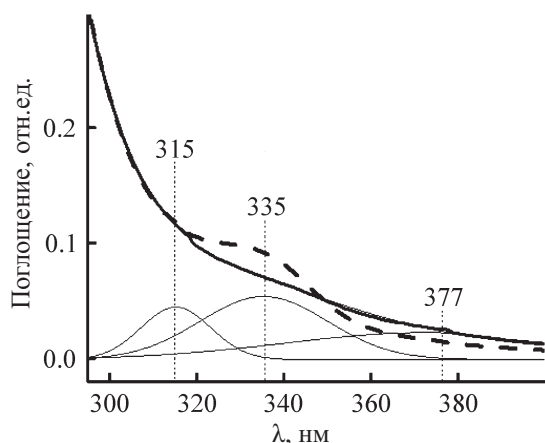


Рис. 1. Электронные спектры поглощения соединения **2** (пунктирная линия) и соединения **4** (сплошная линия) с интерполяцией по функции распределения Гаусса в области длин волн 280–400 нм в этаноле, $c_{2,4} = 1 \times 10^{-4}$ моль/л.

Для оценки комплексообразующей способности соединения **2** синтезированы его комплексы с ионами Cu(II) (**3**) и Co(II) (**4**). Комплекс **3** – твердое перламутрово-зеленое аморфное вещество, комплекс **4** – красно-коричневое смолообразное вещество. В ИК спектрах комплексов **3**, **4** полоса валентных колебаний связи C=S (1254 см^{-1}) смещается в область меньших частот – к 1226 и 1240 см^{-1} соответственно. Атом кислорода бензоильного фрагмента также участвует в формировании координационного узла. Валентные колебания связи C=O в комплексах **3** и **4** смещаются в область меньших частот до 1664 и 1659 см^{-1} соответственно. Кроме того, появляются полосы валентных колебаний связи Cu–O при 492 см^{-1} и связи Co–O при 532 см^{-1} . ИК спектры комплексов гиперразветвленного полиэфирополибензоилтиокарбамата с ионами Cu(II) и Co(II) имеют аналогичный набор сигналов, дополнительно присутствуют полосы поглощения внешних сферных групп NO_3^- при 1456 , 1295 , 1008 и 925 см^{-1} [19, 27, 28].

Электронные спектры поглощения использованы для оценки природы центров связывания лиганда **2** с ионами металлов, геометрии и состава координационного узла. Для выделения отдельных компонент в сложных спектрах поглощения использован метод интерполяции по функции распределения Гаусса. Малоинтенсивная полоса в УФ спектре соединения **2** при 335 нм ($\epsilon =$

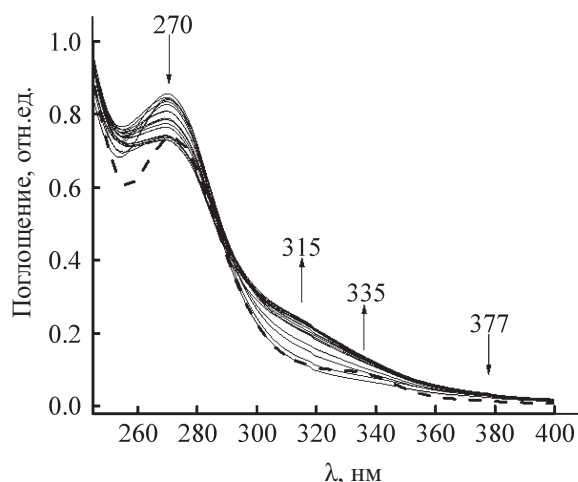


Рис. 2. Электронные спектры поглощения соединения **2** (пунктирная линия) и системы $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ –соединение **2** в этаноле (сплошные линии) в области длин волн 245–400 нм, $c_2 = 1 \times 10^{-4}$ моль/л, $c_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2} = 5 \times 10^{-5}$ – 1.0×10^{-3} моль/л.

$313.9 \text{ л} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$) принадлежит $n\text{-}\pi^*$ -переходу в группе C=S и перекрывается полосой при 315 нм ($\text{C}=\text{O}_{\text{Bz}}$, $n \rightarrow \pi^*$) (рис. 1).

В электронном спектре раствора комплекса **3** в этаноле выявлена малоинтенсивная R-полоса поглощения бензоильной группы ($n\text{-}\pi^*$ -переход, $\epsilon = 210.3 \text{ л} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$) при 316 нм , отмечено появление плеча ПЗЛМ $\sigma(\text{S}) \rightarrow \text{Cu}(\text{II})$ при 349 нм ($\epsilon = 75.79 \text{ л} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$). В видимой области наблюдается сдвиг полосы xz , yz , $xu \rightarrow x^2-y^2$ перехода в акваионе Cu(II) от 793 до 679 нм ($\epsilon = 32.07 \text{ л} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$) в комплексе. Согласно спектральным данным, координационный узел в комплексе **3** имеет октаэдрическую геометрию с тригональным искажением [29].

В электронном спектре раствора комплекса **4** в диапазоне $190\text{--}400 \text{ нм}$ (рис. 1) проявляются малоинтенсивная R-полоса поглощения бензоильной группы при 315 нм ($\epsilon = 533 \text{ л} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$) и плечо ПЗЛМ слабой интенсивности $\sigma(\text{S}) \rightarrow \text{Co}(\text{II})$ при 377 нм ($\epsilon = 132.4 \text{ л} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$). В видимой области наблюдается уменьшение интенсивности полос $d\text{-}d$ -переходов в координированном ионе Co(II) при 481 нм (${}^4\text{B}_{1g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$, $\epsilon = 54.45 \text{ л} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$), 527 нм (${}^4\text{E}_g \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$, $\epsilon = 43.44 \text{ л} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$) и сдвиг полосы ${}^4\text{E}_g \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ перехода в акваионе Co(II) от 860 до 793 нм ($\epsilon = 27.32 \text{ л} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$) в координационном соединении **4**. Спектральные данные указывают на то, что ион Co(II) имеет пя-

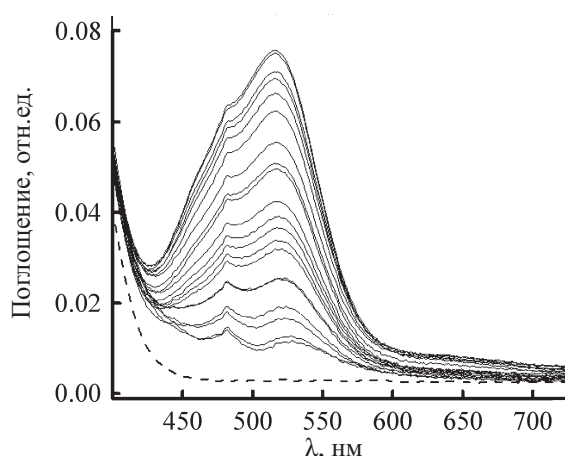


Рис. 3. Электронные спектры поглощения соединения **2** (пунктирная линия), системы $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ –соединение **2** в этаноле (сплошные линии) в области длин волн 400–860 нм, $c_2 = 1 \times 10^{-3}$ моль/л, $c_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2} = 5 \times 10^{-4}$ – 1.0×10^{-2} моль/л.

тикоординированный координационный узел с высокоспиновой квадратно-пирамидальной геометрией [29, 30].

Для установления состава и устойчивости комплексных форм, образующихся в системах $\text{Cu}(\text{II})$ –**2** и $\text{Co}(\text{II})$ –**2**, использовали методы Жоба и молярных отношений. В системе $\text{Cu}(\text{II})$ –**2** при варьировании молярных соотношений ион металла–лиганд от 0.5:1 до 10:1 для полосы бензоильной группы (n – π^* -переход, R-полоса) при 316 нм проявляется гиперхромный эффект, аналогичный эффект отмечен для полосы ПЗЛМ $\sigma(\text{S}) \rightarrow \text{Cu}(\text{II})$ при 349 нм. Все это свидетельствует об участии атомов серы и кислорода бензоилкарбамотиоатных групп в координации с ионом меди(II) при всех изученных молярных соотношениях. Сдвиг и положение полос поглощения $d \rightarrow d$ -переходов в координированном ионе $\text{Cu}(\text{II})$ подтверждают реализацию октаэдрической геометрии координационного узла в конденсированной фазе и в растворе [29].

Изучение электронных спектров поглощения системы $\text{Co}(\text{II})$ –**2** (рис. 2, 3) показало, что при вариации молярных соотношений $\text{Co}(\text{II})$ –**2** от 0.5:1 до 10:1 наблюдаются гиперхромные эффекты плеча при 315 нм, относящегося к n – π^* -переходу (R-полоса) в бензоильной группе и полосы ПЗЛМ $\sigma(\text{S}) \rightarrow \text{Co}(\text{II})$ при 377 нм (рис. 2). Как и в системе с ионом $\text{Cu}(\text{II})$, это свидетельствует об участии атомов серы и кислорода в координировании с

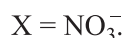
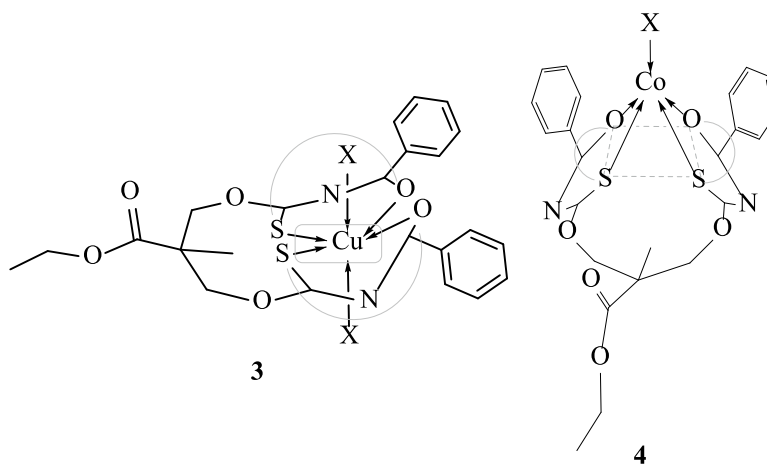
ионом кобальта(II). В видимой области спектра (рис. 3) наблюдается ряд эффектов, характеризующих d – d -переходы в координированном ионе $\text{Co}(\text{II})$: гиперхромный эффект полосы поглощения при 481 нм, гипсохромный сдвиг полосы при 527 до 516 нм с гиперхромным эффектом и гиперхромный эффект полосы при 793 нм. Общая спектральная картина системы $\text{Co}(\text{II})$ –**2** аналогична положению полос поглощения в индивидуальном комплексе **4**, что указывает на идентичность геометрии координационного узла в конденсированной фазе и в растворе и подтверждает пятикоординированную комплексную форму иона $\text{Co}(\text{II})$ с высокоспиновой квадратно-пирамидальной конфигурацией [29].

В обеих системах в растворе образуются комплексные формы состава $\text{M}:\text{L} = 1:1$, что подтверждается данными элементного анализа. Логарифмы условных констант устойчивости ($\lg \beta = 5.22 \pm 0.08$, $\lg \beta = 4.93 \pm 0.11$ для комплексов **3** и **4** соответственно) указывают на большую устойчивость комплекса **3** с ионом $\text{Cu}(\text{II})$ по сравнению с комплексом $\text{Co}(\text{II})$ **4**. Для комплексов с высокомолекулярным лигандом наблюдается обратная зависимость [20].

Методами ДСК и ТГА установлено, что для соединения **2** при 134 и 161 °С наблюдаются эндотермические минимумы (–2.76 и –2.71 Вт/г) в результате последовательного отщепления двух молекул бензоилизотиоцианата, потеря массы, по данным ТГА, составляла 67%. В интервале температур 53–133 °С для комплекса **3** и 86–128 °С для соединения **4** происходят процессы дегидратации с потерей массы 6 и 11%. В диапазонах 133–244 °С для соединения **3** и 128–238 °С для соединения **4** наблюдаются экзотермические эффекты вследствие отщепления бензоилкарбамотиоатных групп.

Таким образом, соединение **2**, существующее в двух таутомерных формах, с ионами $\text{Cu}(\text{II})$ и $\text{Co}(\text{II})$ образует комплексы **3** и **4**, в которых донорные атомы серы и кислорода бензоилкарбамотиоатных фрагментов участвуют в формировании координационного узла, что характерно для данного класса соединений [31, 32]. Координация этилового эфира 2,2-ди{[(бензоилкарбамотиоил)окси]метил}пропановой кислоты **2** с ионами $\text{Cu}(\text{II})$ и $\text{Co}(\text{II})$ происходит с участием обеих близкорасположенных донорных бензоилкарбамотиоатных групп, в

Схема 2.



отличие от аналогичных комплексов с гиперразветвленным полиэфирополибензоилкарбамотиоатом, для которых реализуется состав металл-функциональный фрагмент лиганда 1:1.

Координационный узел иона Cu(II) при комплексообразовании с соединением **2** (**3**, схема 2) и с гиперразветвленным полиэфирополибензоилкарбамотиоатом [20] имеет октаэдрическую геометрию со сменой тригонального искажения на тетрагональное. В комплексах иона Co(II) изменение низкомолекулярного лигандного окружения на высокомолекулярное приводит к более значительному изменению структуры координационного узла от квадратно-пирамидальной (**4**, схема 2) к октаэдрической [20].

Пространственная удаленность лигандных фрагментов в терминальных положениях макромолекулы, по-видимому, – основная причина невозможности участия двух функциональных бензоилкарбамотиоатных групп одновременно в координации с ионом металла.

Таким образом, в молекуле этил-2,2-ди{[(бензоилкарбамотиоил)окси]метил}пропаноата реализуются условия, благоприятные для участия в координации с ионами *d*-металлов обеих геминальных бензоилкарбамотиоатных групп. При этом геометрия координационного узла зависит от природы металла: в комплексе с ионами Cu(II) реализуется октаэдрическая конфигурация с тетрагональным искажением, в комплексе с ионами Co(II) формируются квадратно-пирамидальные координационные центры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали 2,2-ди(гидроксиметил)пропановую кислоту (99%, Acros), соли Cu(NO₃)₂·3H₂O и Co(NO₃)₂·6H₂O (Acros), бензоилзотиоционат, полученный по известной методике [33].

ИК спектры записаны на Фурье-спектрометре Spectrum 400 PerkinElmer с приставкой НВПО Алмаз KRS-5 (разрешение 1 см⁻¹, диапазон съемки 4000–400 см⁻¹). Спектры ЯМР ¹H и ¹³C для образцов в ДМСО-*d*₆ регистрировали на многофункциональном спектрометре с Фурье-преобразованием Avance 400 Bruker с рабочими частотами 400 (¹H) и 125.77 МГц (¹³C). Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Lambda 750 PerkinElmer в области длин волн 190–860 нм при 25±0.01 °C (*l* = 1 см), термостатирующая система включала термостатируемый держатель кювет, проточный термостат Julabo MB-5A и термостат Пельтье РТР-1. Точность измерения оптической плотности (*A*) ±1%. Фоновый электролит – 0.1 М. раствор LiClO₄. Деконволюцию электронных спектров выполняли в программном обеспечении Origin 9.0 с использованием метода гауссовской аппроксимации спектров.

Состав и устойчивость комплексов в системах соль–соединение **2** определяли по данным электронных спектров поглощения методами Жоба и молярных отношений [34]. Составы комплексов и логарифмы условной константы устойчивости рассчитывали по следующим параметрам для си-

стемы $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: $c_2 = 1 \times 10^{-4}$ моль/л, $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] = 5 \times 10^{-5} - 1.0 \times 10^{-3}$ моль/л, $\lambda = 316$ нм, $\epsilon_{\text{комплекс}} = 848.57$ л·см⁻¹·моль⁻¹; для системы $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: $c_2 = 1 \times 10^{-4}$ моль/л, $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2] = 5 \times 10^{-5} - 1.0 \times 10^{-3}$ моль/л, $\lambda = 315$ нм, $\epsilon_{\text{комплекс}} = 2057.8$ л·см⁻¹·моль⁻¹.

Тепловые эффекты фиксировали на дифференциально-сканирующем калориметре Q200 V24.9 Build 121. Потерю массы определяли по кривым термогравиметрического анализа на приборе Q500 V20.13 Build 39. Испытания проводили в атмосфере азота с массой навески 2.70–0.42 мг в температурном интервале от 20 до 700°C со скоростью нагрева 10 град/мин.

Этил-2,2-ди{{(бензоилкарбамотиоил)окси}-метил}пропаноат (2). К навеске 5 г (0.031 моль) соединения **1**, растворенного в 9 мл ацетона, добавляли 20.2 г (0.124 моль) бензоилизотиоцианата в 50 мл ацетона. Полученную смесь перемешивали 20 ч при 40°C. Избыток бензоилизотиоцианата удаляли экстракцией хлороформом, продукт реакции сушили в вакууме. Соединение **2** – светло-янтарная смола, выход 74.5%. УФ спектр (этанол), λ_{max} , нм [ϵ , л/(моль·см)]: 199 ($\text{C}=\text{O}_{\text{эфир}}$, $n \rightarrow \pi^*$, 24739), 228 (Bz, К-полоса, $\pi \rightarrow \pi^*$, 12374), 272 (Ph, $\pi \rightarrow \pi^*$, 5223), 335 ($\text{C}=\text{S}$, $n \rightarrow \pi^*$, 313.9). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3434, 3263 (N–H), 3066, 3035 ($\text{C}-\text{H}_{\text{Ph}}$), 2686 (S–H), 1724 ($\text{C}=\text{O}_{\text{эфир}}$), 1669 ($\text{C}=\text{O}_{\text{Bz}}$), 1601, 1489, 1471, 1449 ($\text{C}=\text{C}_{\text{Ph}}$), 1601 ($\text{C}=\text{N}$), 1576, 1516, 1297 [($\text{C}-\text{N}$), N–C(S), $\delta(\text{N}-\text{H})$ амид II и III], 1254 ($\text{C}=\text{S}$), 1225 [$\text{C}(\text{S})-\text{O}$], 1196, 1156, 931, 863, 801, 692 [$\delta(\text{C}-\text{H}_{\text{Ph}}$)], 710 [$\delta(\text{C}=\text{S})$], 611 [$\delta(\text{C}-\text{S})$]. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 1.28–1.33 м (3H, CH_2CH_3), 1.35 с (3H, CCH_3), 4.01 с (4H, CH_2O), 4.51–4.58 м (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 7.59–8.04 м (10H, C_6H_5), 12.01 с (2H, NH), 13.72 с (2H, SH). Спектр ЯМР ¹³C, δ_{C} , м. д.: 14.47 (CH_2CH_3), 18.58 (CCH_3), 48.47 (CCH_3), 60.69 (CH_2CH_3), 61.37 (CH_2OCSH), 73.24 [$\text{CH}_2\text{OC}(\text{S})$], 127.92–134.67 м (C_6H_5), 152.10 (CSH), 168.41 [$\text{PhC}(\text{O})\text{NHC}$], 172.35 [$\text{PhC}(\text{O})\text{N}=\text{C}$], 173.82 ($\text{C}=\text{O}_{\text{эфир}}$), 189.57 ($\text{C}=\text{S}$). ТГА и ДСК анализ: T_c 33°C, T_d 107°C. Найдено, %: C 56.62; H 5.04; N 5.62; S 13.03. $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2$. Вычислено, %: C 56.54; H 4.95; N 5.73; S 13.13.

Общая методика синтеза комплексов 3, 4. Навеску 2 ммоль соединения **2** растворяли в 2 мл ацетона и добавляли раствор 2 ммоль соли в 2 мл ацетона. Смесь нагревали при 40°C до полного осаждения комплексов **3** и **4** (1 и 10 ч соответствен-

но). Растворитель удаляли в вакууме, комплексы промывали несколько раз ацетоном и сушили в вакууме.

Комплекс 3. Выход 86%, твердое перламутрово-зеленое аморфное вещество. УФ спектр (этанол), λ_{max} , нм [ϵ , л/(моль·см)]: 199 ($\text{C}=\text{O}_{\text{эфир}}$, $n \rightarrow \pi^*$, 21911), 226 (Bz, К-полоса, $\pi \rightarrow \pi^*$, 10890), 269 (Ph, $\pi \rightarrow \pi^*$, 1216), 316 ($\text{C}=\text{O}_{\text{Bz}}$, $n \rightarrow \pi^*$, 210.3), 349 [ПЗЛМ, $\sigma(\text{S}) \rightarrow \text{Cu}(\text{II})$, 75.79], 679 [$d \rightarrow d$, $\text{Cu}(\text{II})$, xz , yz , $xy \rightarrow x^2 - y^2$, 32.07]. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3600–3200 (O–H), 3071 ($\text{C}-\text{H}_{\text{Ph}}$), 1724 ($\text{C}=\text{O}_{\text{эфир}}$), 1664 ($\text{C}=\text{O}_{\text{Bz}}$), 1572 ($\text{C}-\text{N}$), 1603 ($\text{C}=\text{N}$), 1603, 1493, 1469, 1451 ($\text{C}=\text{C}_{\text{Ph}}$), 1510 [N–C(S)], 1307 [$\delta(\text{C}-\text{N})$], 1226 ($\text{C}=\text{S}$), 1191, 1180, 819, 686 [$\delta(\text{C}-\text{H}_{\text{Ph}}$)], 717 [$\delta(\text{C}=\text{S})$], 605 [$\delta(\text{C}-\text{S})$], 492 (O–Cu). ТГА и ДСК анализ: T_c 39°C, T_d 133°C. Найдено, %: C 47.11; H 4.53; Cu 10.77; N 4.83; S 10.86. $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{CuN}_2\text{O}_8\text{S}_2$. Вычислено, %: C 46.97; H 4.80; Cu 10.80; N 4.76; S 10.90.

Комплекс 4. Выход 83.12%, темная красно-коричневая смола. УФ спектр (этанол), λ_{max} , нм [ϵ , л/(моль·см)]: 199 ($\text{C}=\text{O}_{\text{эфир}}$, $n \rightarrow \pi^*$, 21501), 226 (Bz, К-полоса, $\pi \rightarrow \pi^*$, 9586), 270 (Ph, $\pi \rightarrow \pi^*$, 1508), 315 ($\text{C}=\text{O}_{\text{Bz}}$, $n \rightarrow \pi^*$, 533), 377 [ПЗЛМ, $\sigma(\text{S}) \rightarrow \text{Co}(\text{II})$, 132.4], 481 [$d \rightarrow d$, $\text{Co}(\text{II})$, ${}^4\text{B}_{1g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$, 54.45], 527 [$d \rightarrow d$, $\text{Co}(\text{II})$, ${}^4\text{E}_g \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$, 43.44], 793 [$d \rightarrow d$, $\text{Co}(\text{II})$, ${}^4\text{E}_g \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$, 27.32]. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3600–3200 (O–H), 3074 ($\text{C}-\text{H}_{\text{Ph}}$), 1727 ($\text{C}=\text{O}_{\text{эфир}}$), 1659 ($\text{C}=\text{O}_{\text{Bz}}$), 1602 ($\text{C}=\text{N}$), 1602, 1492, 1468, 1450 ($\text{C}=\text{C}_{\text{Ph}}$), 1569 ($\text{C}-\text{N}$), 1510 [N–C(S)], 1300 [$\delta(\text{C}-\text{N})$], 1240 ($\text{C}=\text{S}$), 1198, 1158, 774, 692 [$\delta(\text{C}-\text{H}_{\text{Ph}}$)], 712 [$\delta(\text{C}=\text{S})$], 620 [$\delta(\text{C}-\text{S})$], 532 (O–Co). ТГА и ДСК анализ: T_c 40°C, T_d 128°C. Найдено, %: C 48.73; H 4.47; Co 10.53; N 5.09; S 11.41. $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{CoN}_2\text{O}_7\text{S}_2$. Вычислено, %: C 48.85; H 4.63; Co 10.42; N 4.95; S 11.34.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zagar E., Zigon M. // Prog. Polym. Sci. 2011. Vol. 36. N 1. P. 53. doi 10.1016/j.progpolymsci.2010.08.004
- 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.

3. Wang D., Zhao T., Zhu X., Yan D., Wang W. // Chem. Soc. Rev. 2015. Vol. 44. N 12. P. 4023. doi 10.1039/C4CS00229F
4. Yan D., Gao C., Frey H. Hyperbranched polymers. Synthesis, properties, and applications. Hoboken: J. Wiley and Sons, 2010. 480 p.
5. 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.
6. Wu W., Tang R., Li Q., Li Z. // Chem. Soc. Rev. 2015. Vol. 44. N 12. P. 3997. doi 10.1039/C4CS00224e
7. Abd-El-Aziz A.S., Carraher C.E., Pittman C.U., Zeldin M. // Inorg. Organometall. Macromol. New York: Springer-Verlag, 2008. Vol. 1. P. 21. doi 10.1007/978-0-387-72947-3
8. Seiler M., Rolker J., Arlt W. // Macromolecules. 2003. Vol. 36. N 6. P. 2085. doi 10.1021/ma025994n
9. Jang J.G., Bae Y.C. // J. Chem. Phys. 2001. Vol. 114. N 11. P. 5034. doi 10.1063/1.1329647
10. Tziveleka L.-A., Kontoyanni C., Sideraton Z., Tsiourvas D., Paleos C.M. // Macromol. Biosci. 2006. Vol. 6. N 2. P. 161. doi 10.1002/mabi.200500181
11. Кутырева М.П., Улахович Н.А., Каратаева Ф.Х., Резепова М.В., Кутырев Г.А. // ЖНХ. 2012. Т. 57. Вып. 9. С. 1326; Kutyreva M.P., Ulakhovich N.A., Karataeva F.K., Rezepova M.V., Kutyrev G.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. Vol. 57. N 9. P. 1244. doi 10.1134/S0036023612090136
12. 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
13. Кутырев Г.А., Гатаулина А.Р., Кутырева М.П., Усманова Г.Ш., Улахович Н.А. // Вестн. Казанск. технол. унив. 2010. № 12. С. 428.
14. Reul R., Nguyen J., Kissel T. // Biomaterials. 2009. Vol. 30. N 29. P. 5815. doi 10.1016/j.biomaterials.2009.06.057
15. Низамов И.С., Шамилов Р.Р., Мартьянов Е.М., Сергеев Г.Г., Кутырев Г.А., Черкасов Р.А. // ЖОХ. 2008. Т. 78. Вып. 7. С. 1101; Nizamov I.S., Shamilov R.R., Mart'yanov E.M., Cherkasov R.A., Sergeenko G.G., Kutyrev G.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2008. Vol. 78. N 7. P. 1338. doi 10.1134/S1070363208070086
16. Cherkasov R.A., Shamilov R.R., Nizamov I.S., Gataulina A.R., Kutyrev G.A. // Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem. 2011. Vol. 186. N 4. P. 1001. doi 10.1080/10426507.2010.509879
17. Низамов И.С., Шамилов Р.Р., Сергеев Г.Г., Кутырев Г.А., Черкасов Р.А. // ЖОХ. 2007. Т. 77. Вып. 12. С. 2060; Nizamov I.S., Shamilov R.R., Cherkasov R.A., Sergeenko G.G., Kutyrev G.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2007. Vol. 77. N 12. P. 2205. doi 10.1134/S1070363207120213
18. Кутырев Г.А., Бусыгина А.А., Ахмадулина Э.Н., Рахматуллина Л.Р., Кутырева М.П., Гатаулина А.Р. // Вестн. Казанск. технол. унив. 2016. Т. 19. № 14. С. 15.
19. Кутырева М.П., Максимов А.Ф., Эрнандес А.-М.П., Жукова А.А., Гатаулина А.Р., Кутырев Г.А. // ЖОХ. 2020. Т. 90. Вып. 2. С. 297; Kutyreva M.P., Maksimov A.F., Ernandes A.M.P., Zhukova A.A., Gataulina A.R., Kutyrev G.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. N 2. P. 268. doi 10.1134/s1070363220020164
20. Кутырев Г.А., Максимов А.Ф., Эрнандес А.-М.П., Кутырева М.П., Гатаулина А.Р. // Вестн. Казанск. технол. унив. 2018. Т.21. № 9. С. 69.
21. 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
22. Vallejos S.T., Erben M.F., Piro O.E., Castellano E.E., Della Védova C.O. // Polyhedron. 2009. Vol. 28. N 5. P. 937. doi 10.1016/j.poly.2009.01.022
23. Plutín A.M., Suárez M., Ochoa E., Machado T., Mocoelo R., Concellón J.M., Rodríguez-Solla H. // Tetrahedron. 2005. Vol. 61. N 24. P 5812. doi 10.1016/j.tet.2005.04.018
24. Marquez H., Loupy A., Calderonc O., Pérez E.R. // Tetrahedron. 2006. Vol. 62. N 11. P. 2616. doi 10.1016/j.tet.2005.12.037
25. Moustafa H.Y., Younis M.A., Azab M.M., Khalil M.I. // Bull. Fac. Sci. Zigazig Univ. 2017. Vol. 39. P. 149. doi 10.21608/BFSZU.2017.31048
26. Hakan A., Ulrich F., Nevzat K. // Spectrochim. Acta (A). 2007. Vol. 67. N 3–4. P. 936. doi 10.1016/j.saa.2006.09.011
27. Gölcü A., Yücesoy C., Serin S. // Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem. 2004. Vol. 34. N 7. P. 1259. doi 10.1081/sim-120039270
28. Накомото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
29. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. М.: Мир, 1987. Ч. 2. 444 с.

30. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. М.: Мир, 2006. 438 с.
31. Schröder U., Beyer L., Dietze R., Richter R., Schmidt S., Hoyer E. // J. Prakt. Chem. 1995. Bd 337. N 1. S. 184. doi 10.1002/prac.19953370141
32. Mohd Nor N.A.M., Ahmad J., Abdullah Z., Halim S.N.A., Otero-de-la-Roza A., Tiekink E.R.T. // Z. Kristallogr. Cryst. Mater. 2015. Bd 230. N 6. S. 397. doi 10.1515/zkri-2014-1820
33. Bleasdale C., Ellwood S.B., Golding B.T., Slaich P.K., Taylor D.J., Watson W.P. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1. 1994. P. 2859. doi 10.1039/P19940002859
34. Бек М., Надьнал И. Исследование комплексообразования новейшими методами. М.: Мир, 1989. 413 с.

Synthesis of Ethyl-2,2-di{[(benzoylcarbamoethioyl)-oxy]methyl}-propanoate and Its Complexes with Cu(II) and Co(II) Ions

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

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

^b Kazan Federal University, Kazan, 420008 Russia

*e-mail: genkutyrev@mail.ru

Received March 17, 2020; revised March 17, 2020; accepted March 27, 2020

Structure and composition of ethyl-2,2-di{[(benzoylcarbamoethioyl)oxy]methyl}propanoate and its complexes (1:1) with Cu(II) and Co(II) ions were determined using electron, IR, and ¹H, ¹³C NMR spectroscopy methods and elemental analysis data. The coordination site is formed with the participation of O and S atoms of the benzoyl and carbamoethioxy groups of both branches of the ligand with the realization of an octahedral Cu(II) ion with tetragonal environment distortion and a five-coordinated square-pyramidal configuration of the coordination site of the Co(II) ion. Using the DSC and TGA methods, the temperature characteristics of the obtained compound and its complexes were determined.

Keywords: *N*-benzoylthiocarbamates, hyperbranched polyesters, propanoic acid esters, Cu(II) and Co(II) complexes