

Кобилінський С. М., Рябов С. В., Козак Н. В., Шзельський Ю. М., Керчи Ю. Ю.

## КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ТА БУДОВА КОМПЛЕКСІВ МІДІ НА ПОВЕРХНІ МОДИФІКОВАНОГО ХІТОЗАНУ

*Показано особливості комплексоутворення йонів міді з хітозаном та його похідними. Застосовуючи комплексні методи дослідження — електронну спектроскопію, електронний парамагнітний резонанс (ЕПР), встановлено склад та будову (геометрію) комплексів, що утворюються на поверхні модифікованого та немодифікованого хітозану.*

Хітозан - полі-р(1 — 4)-D-глюкозамін одержують деацитуванням хітину, одного з найпоширеніших природних полісахаридів. Він має у своєму складі первинні аміногрупи, які можуть використовуватися для його хімічної модифікації різноманітними сполуками. Для модифікації використовують типові для амінів реакції: взаємодію з альдегідами та кетонами з утворенням основ Шиффа [1, 2, 3], з ангітридами чи хлорангітридами кислот [4, 5, 6], з ізоціанатами [7, 8]. Хітозан та його похідні широко використовуються для створення носіїв у хроматографії, очищення стічних вод та розроблення нових медпрепаратів [9–13].

Дослідженню реакції комплексоутворення та будови комплексів міді на поверхні хітозану присвячено низку публікацій [14–17]. Однак єдиної думки щодо будови та симетрії подібних комплексів до теперішнього часу не існує. Лігандами для металу в хітозані можуть бути як атоми азоту, так і кисню гідроксильних чи залишкових ацильних груп. Досліджуючи спектри ЕПР комплексів міді на поверхні хітозану, в [15] показано, що для нього характерне утворення плоскокватратних комплексів і запропоновано будову хелатного вузла за участю 4 атомів азоту, тоді як автори [16] дійшли висновку, що комплекс, утворений за участю двох атомів азоту та двох кисню ОН-груп за умови  $C^3$ , має викривлену тетраедричну будову.

У цій роботі продовжено дослідження комплексоутворення йонів міді на поверхні хітозану та його похідних, одержаних реакцією відновлюваного амінування.

### Експериментальна частина

У роботі використовували полі(О-глюкозамін) виробництва ALDRICH молекулярної маси

400 000 зі ступенем деацитування (СД), що дорівнює 92.

Розмір часток хітозану вимірювали за допомогою електронного мікроскопа «Motic». Для хітозану він становив 0,4–5 мм.

Похідні хітозану отримували взаємодією аміногруп із відповідними альдегідами - саліциловим та п-нітробензальдегідом за такою методикою: 0,5 г (2,805 ммоль) хітозану розчиняли в 15 мл 2 %-ї оцтової кислоти, після чого додавали 5 ммоль відповідного альдегіду, розчиненого в 15 мл MeOH, та перемішували на магнітній мішалці 24 години за кімнатної температури. Після цього додавали 5 ммоль  $NaBH_4$  в 10 мл MeOH та витримували ще 24 год. Продукт виділяли висадженням розведеним розчином NaOH. Отримані речовини відмивали в апараті Сокслета етанолом та сушили за температури 60 °С.

ІЧ-спектри записувалися на приладі «Nicolett» на ділянці 400–4000  $cm^{-1}$  у вигляді таблеток з KBr.

Сpektри дифузійного відбиття (СДВ) на ділянці 12 000–30 000  $cm^{-1}$  та УФ-вид. спектри на ділянці 12 000–50 000  $cm^{-1}$  записували на спектрометрі «Specord M-40».

Фізико-хімічні характеристики отриманих речовин:

N(о-гідроксибензил)хітозан (I) – ІЧ-спектри:  $\nu(C-C \text{ кільця}) - 1590, 1489, 1460, \delta_{\text{внелл}}(C-H) - 742, \delta_{\text{внелл}}(C-C) - 438$ ; УФ-вид. спектри (1 %  $AcOH$ ) [ $\lambda$ , нм ( $\log \epsilon$ ): 264 (2,55), 275 (2,54), 329 (1,56). СДВ: 400 нм; % N – 5,34.

N(п-нітробензил)хітозан II –  $\nu(C-C \text{ кільця}) - 1597, 1489, 1460 \text{ см}^{-1}$  (перекриваються  $\nu_{as}(NO_2)$  1478  $cm^{-1}$ ),  $\nu_{sym}(NO_2)$  1347  $cm^{-1}$ ,  $\nu(C-N) - 826 \text{ см}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{внелл}}(C-H) - 708 \text{ см}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{внелл}}(C-C) - 462 \text{ см}^{-1}$ . УФ-вид. спектри (1 %  $AcOH$ ), [ $\lambda$ , нм ( $\log \epsilon$ ): 247 (2,55), 264 (2,53); СДВ: 357 нм; % N – 9,21.

Кондуктометричне титрування проводили на приладі «METTLER TOLEDO» MPC-227 за такою методикою: точну наважку зразка (0,1 г) заливали 40 мл  $H_2O$  та титрували 0,1н  $HCl$ , вимірюючи рівноважне значення питомої електропровідності ( $\chi$ ). Перегин на графіку залежності  $C_{HCl}$  від  $\chi$  відповідає точці еквівалентності.

Для вихідного хітозану розраховували концентрацію аміногруп ( $C_{NH_2}$ ) із кондуктометричного титрування (1) та елементного аналізу (2). Для модифікованого хітозану - ступінь заміщення ( $C_3$ ) (3) та концентрацію ліганду ( $C_L$ ) за кондуктометричним титруванням (1) та елементним аналізом на азот:

$$C_{NH_2} = \frac{C_{HCl} \cdot V}{m}, \quad (1)$$

$$C_{NH_2} = \frac{10 \cdot (203 \cdot \%N - 14 \cdot 100)}{42 \cdot 14}, \quad (2)$$

$$C_3 = \frac{14 \cdot 100 - (161 \cdot 0,92 + 203 \cdot (1 - 0,92)) \cdot \%N}{\%N \cdot (M - 161) - k}, \quad (3)$$

$$C_L = \frac{10 \cdot C_3 \cdot \%N}{14 \cdot (100 + m)}, \quad (4)$$

де  $HCl$  - концентрація кислоти моль/л,  $K$  - об'єм кислоти в точці еквівалентності, мл,  $m$  - наважка, г; 14 - молекулярна маса (М.М.) азоту; 203 - М.М. ланки з ацильними групами; 161 - М.М. ланки з аміногрупами, 42 - різниця між ними;  $M$  - М.М. модифікованої ланки (267 - саліциловим альдегідом, 296 - п-нітробензальдегідом), 0,92 - ступінь деацильовання. У формулі (3) для сполуки I  $k = 0$ , для сполуки II  $k = 1400$ . У формулі (4) для I  $w = 0$ , для II  $m = C_3$ .

Реакції комплексоутворення проводили у водному середовищі контактом розчину  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  з наважкою (100 мг) модифікованого та вихідного хітозану. При цьому для варіювання співвідношення метал-ліганд ( $Cu$ :  $L$ ) змінювали концентрацію міді в розчині від 2 до 40 ммоль/л. Після перемішування протягом 24 год у герметичних бюксах тверду фазу відфільтровували, промивали водою і висушували за температури 60 °С. Розчин, що залишився, аналізували на концентрацію міді трилонометрично з мурексидом [18]. Склад ( $C_{Cu}/C_L$ ) та сорбційну ємність ( $A$ , ммоль/г) визначали за різницею початкової та рівноважної концентрації йонів  $Si^{2+}$  у розчині за формулами:

$$C_{Cu}/C_L = \frac{(C_n - C_p) \cdot V}{m \cdot C_L}, \quad Q = \frac{(C_n - C_p) \cdot V}{m},$$

де  $C_n$  та  $C_p$  - початкова та рівноважна концентрації міді відповідно.

Використовуючи лінеаризовану криву ізотерми сорбції в координатах  $[Si^{2+}]/[Si^{2+}]_{ак}$  від  $[Si^{2+}]$ , було розраховано константу стійкості комплексів міді (II) як величину обернено пропорційну тангенсу кута нахилу прямої. Отримані залежності мають прямолінійний характер, що дає змогу розрахувати константу стійкості комплексів [19].

Спектри ЕПР знімалися на 3-см радіоспектрометрі РЭ-1306 за температури 298 К. Резонансну частоту вимірювали за допомогою частотомера 43-54. Калібрувальними зразками слугували дифенілпікрилгідрозил (ДФПГ):  $g = 2,0036$  і йони двовалентного мангану в матриці  $MgO$ :  $g = 2,0015$ . Зразки вводили в резонатор в ампулах діаметром 3 мм. Параметри анізотропних спектрів розраховували із положень ліній у паралельній орієнтації  $g$ -фактора ( $g_{||}$ ) з точністю 0,005 згідно з [20].

## Результати та їх обговорення

У результаті хімічної модифікації отримано алкільовані похідні хітозану, структурні формули яких наведено на рис. 1.  $C_3$  та концентрацію

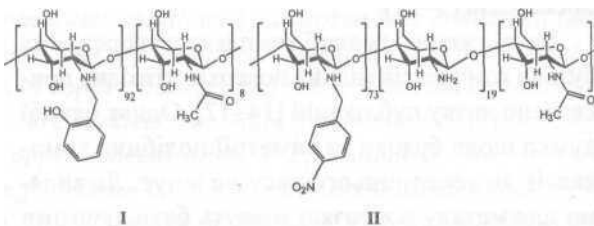


Рис. 1. Структурні формули похідних хітозану

закріплених груп ( $C_L$ ) розраховано відповідно до даних елементного аналізу та кондуктометричного титрування (табл. 1). Кондуктометричне титрування дає сумарне значення концентрацій  $NH$  ( $C_L$ ) та  $NH_2$  груп, тоді як розрахунок за формулою (4) дає концентрацію ліганду. Тому за умови повного заміщення аміногруп значення  $C_L$ , розраховане за двома методами, має приблизно збігатися, а за умови неповного - різниця між значеннями, розрахованими за елементним аналі-

Таблиця 1. Розраховані дані за концентрацією та ступенем заміщення хітозану та його похідних

| Зразок  | $C_L$ , ммоль/г   |                      |            | $C_3$ |
|---------|-------------------|----------------------|------------|-------|
|         | за елем. аналізом | за конд. титруванням | $C_{NH_2}$ |       |
| Хітозан | —                 | —                    | 5,61       | —     |
| I       | 3,51              | 3,54                 | 0          | 1     |
| II      | 2,77              | 3,51                 | 0,73       | 0,79  |

Таблиця 2. Сорбційні характеристики зразків

| Зразок                                           | pK   | Co/Ci | Л, ммоль/г | Колір комплексу   |
|--------------------------------------------------|------|-------|------------|-------------------|
| Хітозан                                          | 4,05 | 0,5   | 2,85       | Блакитний         |
| Хітозан-МН-CH <sub>2</sub> -Ph(OH)               | 3,25 | 0,36  | 1,28       | Коричнево-зелений |
| Хітозан-МН-CH <sub>2</sub> -Ph(NO <sub>2</sub> ) | 4,78 | 0,6   | 2,11       | Блакитно-зелений  |

зом на азот, та кондуктометричним титруванням дає значення концентрації залишкових аміногруп (СЗ розраховано з даних титрування як відношення кількості модифікованих ланок до загальної кількості ланок з аміногрупами).

Дані сорбції йонів  $\text{Cu}^{2+}$  на досліджуваних зразках наведено в табл. 2. Згідно з отриманими результатами максимальна сорбційна ємність спостерігається для хітозану ( $A = 2,85$  ммоль/г). Середнє співвідношення  $\text{Cu} : \text{L}$  в усіх комплексах, що утворюються в умовах надлишку металу в розчині, дорівнює 0,5. Для сполуки I можливе утворення суміші комплексів 1 : 2 та 1 : 3, а для сполуки II - 1 : 2 та 1 : 1. Розраховані константи Комплексоутворення для хітозану та його похідних показали, що їх мідні комплекси менш стійкі, ніж аміачні ( $\log K' = 7,33$ ), та приблизно рівні в порівнянні для гідроксиламіну ( $\log K' = 4,1$ ) [21]. Для досліджених сполук найміцніший комплекс утворюється зі сполукою II ( $\log K = 4,78$ ). Для з'ясування схеми процесу Комплексоутворення було вивчено спектри дифузійного відбиття та ЕПР-спектри у різних співвідношеннях  $\text{Cu} : \text{L}$ .

У спектрах дифузійного відбиття комплексів  $\text{Cu}^{2+}$  з хітозаном у всіх співвідношеннях  $\text{Cu} : \text{L}$  спостерігається широка смуга d-d переходів за умови  $14\,400\text{ см}^{-1}$ , інтенсивність якої збільшується пропорційно до вмісту йонів міді (II). Положення цієї смуги характерне для хромофору  $[\text{CuN}_2\text{O}_4]$  з тетрагональною симетрією [22]. Для комплексів на (М-оксибензил)хітозані положення смуги d-d переходу, у разі збільшення вмісту міді, зазнає незначного короткохвильового зсуву на  $600\text{ см}^{-1}$ , що може бути обумовлене утворенням комплексу з більшим тетраедричним викривленням. Для цього ліганду також спостерігаються смуги в області  $20\,000\text{--}25\,000\text{ см}^{-1}$ . Для  $\text{Cu} : \text{L} 1 : 4$  - смуги з максимумами за умови  $22\,000$  та  $25\,000\text{ см}^{-1}$ , для  $\text{Cu} : \text{L} 1 : 2,75$  -  $20\,000$  та  $23\,600\text{ см}^{-1}$  (плече),  $22\,000$ ,  $23\,600$ ,  $25\,000\text{ см}^{-1}$  (плече). Смуга при  $25\,000\text{ см}^{-1}$  відноситься до  $\eta \rightarrow \pi^*$  переходу ліганду. Інші смуги можуть бути віднесені як до d-d переходів псевдотетраедричного комплексу [23], так і до смуг переходів з переносом заряду з ліганду на метал, але однозначного

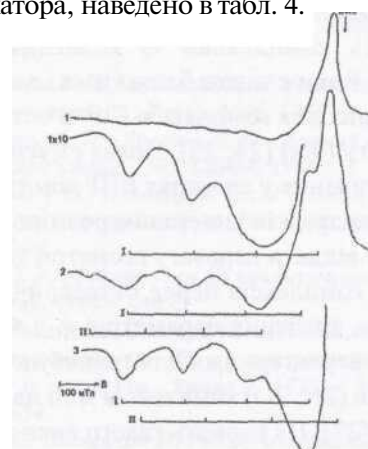
висновку щодо віднесення цих смуг з отриманих даних зробити не можна. В СДВ комплексів міді на зразку II за низьких співвідношень  $\text{Cu} : \text{L} 1 : 4$  проявляються дві смуги з максимумами  $16\,000$  та  $14\,800\text{ см}^{-1}$ , які

відповідають комплексам із плоско-квадратною та октаедричною геометрією. За умови  $\text{Cu} : \text{L} 1 : 1,75$  проявляється лише одна смуга при  $14\,000\text{ см}^{-1}$ . Короткохвильовий зсув смуги при  $16\,000\text{ см}^{-1}$  може бути обумовлено аксіальною координацією азотів нітрогруп або тетраедричним викривленням хелатного вузла (див. табл. 3).

Таблиця 3. Дані спектрів дифузійного відбиття комплексів міді

| Сорбенти | Co/Ci    | Смуга поглинання $\nu(\text{см}^{-1})$                          |
|----------|----------|-----------------------------------------------------------------|
| Хітозан  | 1 : 10   | 14400                                                           |
|          | 1 : 4    | 14400                                                           |
|          | 1 : 2    | 14400                                                           |
| I        | 1 : 4    | 14600<br>22 200, 25 000<br>(смуга ліганду)                      |
|          | 1 : 2,75 | 14200<br>20 000 плече 22 000<br>23600<br>25 200 (смуга ліганду) |
| II       | 1 : 4    | 16000<br>14800                                                  |
|          | 1 : 1,7  | 14400                                                           |

Спектри ЕПР комплексів міді ( $\text{Cu}^{2+}$ ) на поверхні модифікованого та немодифікованого хітозану наведено на рис. 2. Параметри спектрів, розраховані залежно від співвідношення  $\text{Cu} : \text{L}$  та модифікатора, наведено в табл. 4.

Рис. 2. ЕПР-спектри комплексів міді на 1-Хітозані  $\text{Cu} : \text{L} 1 : 45$ , 2-о-оксибензилхітозані  $143 : 1$ , 3-п-нітробензилхітозані  $\text{Cu} : \text{L} 1 : 45$

Таблиця 4. Параметри спектрів ЕПР

| Зразок  | $C_{Cu} : C_L$ |    | $g_{II}$ | $A_{II} \text{ см}^{-1} \cdot 10^{-4}$ |
|---------|----------------|----|----------|----------------------------------------|
| Хітозан | 1 : 45         |    | 2,223    | 174                                    |
|         | 1 : 15         | I  | 2,223    | 174                                    |
|         |                | II | 2,315    | 151                                    |
|         | 1 : 12,5       | I  | 2,229    | 174                                    |
|         |                | II | 2,315    | 151                                    |
|         | 1 : 9,3        | I  | 2,229    | 174                                    |
|         |                | II | 2,315    | 151                                    |
| I       | 1 : 145        | I  | 2,245    | 161                                    |
|         |                | II | 2,298    | 165                                    |
|         | 1 : 50         | I  | 2,26     | 165                                    |
|         |                | II | 2,31     | 169                                    |
|         | 1 : 30         |    | 2,247    | 168                                    |
|         | 1 : 3          |    | 2,245*   | 176*                                   |
| II      | 1 : 92         | I  | 2,226    | 182                                    |
|         |                | II | 2,266    | 148                                    |
|         | 45 : 1         | I  | 2,239    | 176                                    |
|         |                | II | 2,20     | 180                                    |
|         | 3,5 : 1        |    | 2,26*    | 148*                                   |

\* Наведено оціночні значення.

Сpektри ЕПР комплексів  $\text{Cu}^{2+}$ , утворених на поверхні досліджених зразків, характеризуються асиметричною формою, анізотропією та наявністю надтонкої структури сигналу (НТС) в області гії з широкими компонентами НТС. Форма ліній та отримані значення параметрів спектрів є характерними для координаційних комплексів  $\text{Cu}(\text{II})$ , що мають тетрагональну будову.

Головні значення тензорів  $g$  та  $A$  комплексів міді на поверхні немодифікованого хітозану відповідають комплексам із хелатним вузлом (2N, 2O). Вони є також близькими і до величин, характерних для комплексів  $\text{Cu}^{2+}$  з чотирма атомами азоту (4N) [24, 25]. Поява смуги додаткового поглинання у спектрах ЕПР комплексів  $\text{Cu}$ , знятих для зразків із меншим розміром часток, дає змогу віддати перевагу геометрії квадратної піраміди комплексів перед октаедричною [26]. Крім того, значення параметрів  $g_n$  і константи НТС  $A_{II}$  є характерними для трансбудови хелатного вузла (2N, 2O) комплексів міді на поверхні хітозану [27]. На користь такого висновку свідчать також дані рентгенівської дифракції [15]

щодо орієнтації ланок у хітині та хітозаші, яка є сприятливою для утворення комплексів (2N, 2O) з трансконфігурацією або (4N). Для хітозану за умови  $Cu : L > 1 : 15$ , окрім комплексу з  $g_{II}$  від 2,224 до 2,228 та  $A_{II} = 174 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ , з'являються смуги комплексу з  $g_{II} = 2,315$  та  $A_{II} = 151 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ . Такі параметри є характерними для комплексів міді з тетраедричним викривленням геометрії [27], яке супроводжується зростанням гії та зменшенням  $A_n$ , а також для комплексів з аксіальною координацією сильних донорів за 5 та 6 координаційними місцями [24]. За умов комплексоутворення (водний розчин, надлишок  $\text{Cu}^{2+}$ ) утворення комплексів із викривленою геометрією є більш імовірним.

Модифікування поверхні не призводить до помітних змін у формі та надтонкій структурі комплексів міді (II). Для цих спектрів зберігається анізотропія та надтонка структура в області  $g_{II}$  для зразків зі співвідношенням  $Cu : L > 1 : 30$ . Зі збільшенням вмісту міді відбувається подальше уширення компонент НТС, і для зразків з максимальним вмістом міді спектри ЕПР мають вигляд широких синглетів.

У спектрах ЕПР комплексів міді (II) на К(о-гідроксибензил)хітозані за умови великого надлишку ліганду можна виділити смуги двох комплексів (рис. 2, табл. 4). Параметри першого комплексу у разі збільшення вмісту міді змінюються в межах для  $g_{II}$  від 2,245 до 2,26 та для  $A_{II}$  від  $161 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  до  $176 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ . Вони аналогічні параметрам для комплексів на хітозані. Як уже зазначалося, подібні значення  $g_{II}$  та  $A_{II}$  вказують на утворення комплексів із хелатним вузлом (2N, 2O) з аксіальною координацією киснів гідроксильних груп або води або тетраедричне викривлення хелатного кільця. Параметри другого комплексу, для яких гії змінюються в межах від 2,298 до 2,31 та  $A_n$  від  $165 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  до  $168 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ , є характерними для комплексів із хелатним вузлом (N, 3O). Оскільки для цих комплексів смуга ДП не розділяється, то можна говорити про утворення октаедричних комплексів з хромофором  $[\text{CuN}_2\text{O}_4]$  та  $[\text{CuNO}_3]$  для першого та другого комплексу відповідно.

Сpektри ЕПР на М(п-нітробензил)хітозані мають також складну будову і є суперпозицією сигналів від декількох комплексів різної будови. Для співвідношення  $Cu : L 1 : 45$  можна виділити смуги комплексів з параметрами  $g_n = 2,20$  та  $A_{II} = 180 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  і  $g_{II} = 2,239$  та  $A_{II} = 176 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ .

$\times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ . Параметри першого комплексу є характерними для комплексів з вузлом (2N, 2O) або (4N) з плоско-квадратною геометрією. Враховуючи дані СДВ, можна віддати перевагу (2N, 2O). Розраховані значення  $g_n = 2,20$  та АП другого комплексу є подібними до параметрів комплексів із хелатним вузлом (2N, 2O) та октаедричної будови. У разі збільшення вмісту міді збільшується частка комплексів із параметрами  $g_n = 2,26$  та АП =  $148 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ . Як уже зазначалося, у разі координації сильних донорів за 5-м та 6-м координаційним місцем спостерігається зростання  $g_n$  та зменшення  $A_{\text{ц}}$ . У цьому випадку такими донорами можуть бути азоти нітрогруп. Отже, для цього ліганду також характерне утворення комплексів октаедричної будови. Але на відміну від

комплексів на К(о-гідроксибензил)хітозані 5-те та 6-те координаційні місця займають азоти.

Таким чином, на основі отриманих даних можна зробити висновок, що для всіх досліджених зразків характерним є утворення комплексів із тетрагональною симетрією, геометрія для яких змінюється від квадратної піраміди для хітозану до октаедру для його похідних. Для всіх комплексів за максимального заповнення поверхні Си хелатний вузол має однакову будову, однаковий 2N, 2O, але залежно від природи модифікатора утворюється різна аксіальна координація. Так, для хітозану це одна молекула води, для К(о-гідроксибензил)хітозану - два кисні ОН-груп, а для М(п-нітробензил)хітозану - 2 азоти нітрогруп.

1. Kim J. Я., Lee Y. M. Synthesis and properties of diethylaminoethyl chitosan // Polymer.- 1993.- 34, N. 9.- P. 1952-1957.
2. Grini G., Torri G., Guerrini M., Morcellet B., Weltrowski M., Martel B. NMR characterization of N-benzyl sulfonated derivatives of chitosan // Carb. Pol.- 1997.- V. 33.- P. 145-151.
3. Baba Y., Masaaki K., Kowano Y. Selective adsorption of copper (II) over iron (III) on chitosan derivative introducing pyridyl group // Chem. Lett.- 1994.- P. 2389-2392.
4. Satoh T., Vladimirov L., Johmen M., Sakairi N. Preparation and thermal dehydration of N-(carboxy)acyl chitosan derivatives with high stereoregularity // Chem Lett.- 2003.- V. 32, № 4.- P. 318-319.
5. Shigemasa Y., Usui H., Morimoto M., Okamoto Y., Minami S., Sashiwa H. Chemical modification of chitin and chitosan I preparation of partially deacetylated chitin derivatives via a ring-opening reaction with cyclic acid anhydrides in lithium chloride/N,N-dimethylacetamide // Carb. Pol.- 1999.- V. 39.- P. 237-243.
6. Синтез ацилированных производных хитина и хитозана / Васнев В. А., Тарасов А. И., Припадчев Д. А., Меняйло Ю. А., Гаркуша О. Д. // ВМС. Серия А.- 2003.- 45, № 9.- С. 1446-1453.
7. Senso A., Oliveros L., Minguillon C. Preparation of mixed 10-undecenyl/phenylaminocarbonyl or benzoyl derivatives of chitosan // Carb. Res.- 2000.- V. 328.- P. 617-622.
8. Tojima T., Katsura H., Nishiki M., Tokura S., Sakairi N. Chitosan beads with pendant  $\alpha$ -cyclodextrin: preparation and inclusion property to nitrophenolates // Carb. Pol.- 1999.- V. 40.- P. 17-22.
9. Peter M. G., Domard A., and Muzarelli R. A. A. Chromatographic separation of rare earths with complexane types of chemically modified chitosan // Advan. Chitin Sci.- 2000.- V. 4.- P. 460-465.
10. Senso A., Oliveros L., Minguillon C. Chitosan derivatives as chiral selectors bounded on allyl silica gel: preparation, characterization and study of the resulting high performance liquid chromatography chiral stationary phases // Journal of Chromatography- A 1999.- V. 839.- P. 15-21.
11. Афзалетдинова Н. Г., Муринов Ю. И., Муллагалиев Н. Р., Зарудий Ф. С., Давыдова В. А., Исмагилова А. Ф. Получение, ранозаживляющее и противовоспалительное действие комплекса хитозана с родионом (II) // Хим.- фарм. журнал.- 2000.- 34.- № 5.- С. 26-27.
12. Kauke M., Katayama H., Tsuzuki S., Kuramoto H. Application of chitin and chitosan to pharmaceutical preparations. 1. Film preparation and in vitro evaluation // Chem. Pharm. Bull.- 1989.- V. 37.- N. 2.- P. 523-525.
13. Ravi Kumar M. N. K A review of chitin and chitosan applications // Reactive and Functional Polymers.- 2000.- V. 47.- P. 28-53.
14. Rhazi M., Desbrieres J., Tolaimate A., Rinaudo M., Vottero P., Allagui A. Contribution to the study of the complexation of copper by chitosan and oligomers // Polymer.- 2002.- V. 43.- P. 1267-1276.
15. Chlick S. Binding sites of  $\text{Cu}^{2+}$  in chitin and chitosan. An Electron spin resonance study // Macromolecules.- 1986.- V. 19.- N. 1.- P. 192-195.
16. Ершов Б. Г., Селиверстов А. Ф., Сухов П. Л., Быков Г. Л. Сорбция ионов  $\text{Si}^{2+}$  хитином и хитозаном из водных растворов. Молекулярная структура образующихся комплексов // Известия Академии наук. Серия хим.- 1992.- № 10.- С. 2305-2311.
17. Monteiro O. C., Airolidi C. Some thermodynamic data on copper-chitin and copper-chitosan biopolymer interactions // J. Colloid Interface Sci.- 1999.- V. 212, P. 212-219.
18. Подчайнова В. Н., Симонова Л. Н. Аналитическая химия элементов.- М.: Наука, 1990.- 279 с.
19. Герасимов Я. И., Древинг В. П., Еремин Е. Н. Курс физической химии.- М.: Химия, 1964.- Т. 1.- 324 с.
20. Липатова Т. Э., Низельский Ю. Н. Успехи химии полиуретанов (сборник статей).- К.: Наук. думка, 1972.- С. 214-244.
21. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии.- М.: Химия, 1989.- 448 с.
22. Волченкова И. И. Спектры поглощения и симметрия окружения иона меди (II) в акваминокомплексах // Теорет. и эксперим. химия.- 1973.- 9.- №. 5.- С. 627-634.
23. Sacconi L., Ciampolini M. Pseudo-tetrahedral structure of some  $\alpha$ -branched copper (II) chelates with Schiff bases //

- J. Chem. Soc.- 1964.- P. 276-280.
24. *Маров И. Н., Костромина Н. А.* II ЭПР и ЯМР в химии координационных соединений.-М.: Наука, 1979.- 267с.
25. *Шкляев А. А., Ануфриенко В. Ф., Огородников В. Д.* Изучение аддуктов плоских комплексов меди методом ЭПР // Журн. структур, химии.- 1973.- 14,- № 6.- С. 994-1002.
26. *Ларин Г. М.* Спектры ЭПР соединений меди с тетрагональной симметрией в стеклах // Теорет. и эксперим. химия.- 1968.- 4.- № 2.- С. 244-252.
27. *Ракитин Ю. В., Ларин Г. М., Минин В. В.* Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений.- М.: Наука, 1993.-394 с.

*S. Kobylinskiy, S. Ryabov, N. Kozak, Y. Nizelskiy, Y. Kercha*

## COMPLEX-FORMING AND STRUCTURE COMPLEXES OF COPPER IONS ON THE SURFACE OF CHITOSAN DERIVATIVES

*In the paper presented, the peculiarities of complex-forming between copper ions with chitosan and its derivatives, are shown. Applying modern methods such as electronic spectroscopy, EPR (electronic paramagnetic resonance) the structure and spatial pattern (geometry) of complexes formed on the sorbents surface are established.*