

та оксигенів оксиазинної та оксигруп, причому в I—III ліганд координується у вигляді гідрохлориду.

SUMMARY. The complexes $[\text{Ge}(\text{R}-\text{Bs}-\text{HCl})_2]$ ($\text{R} = 2-$ (I), $3-$ (II), $4-$ (III)) have been obtained by interreaction of GeCl_4 with salicylaldehyde $\text{N}-[\text{R}-\text{benzoyl}]$ -hydrazone ($\text{R}-\text{H}_2\text{Bs}$, where $\text{R} = 2-, 3-, 4-\text{NH}_2-$; $\text{H}_2\text{Bs} = \text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}-\text{NCH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$) in methanol. The complex $[\text{Ge}(2-\text{NH}_2-\text{Bs})_2]$ (IV) has been synthesized by boiling of I in H_2O . Their physicochemical characteristic has been obtained by mass-spectrometry, thermogravimetry, IR, NMR ^1H spectroscopy methods. It has been stated complexes I—IV to have octahedral configuration. Their coordination polyhedron is formed by nitrogen atom of the azomethine group and oxygen atoms of oxyazin and oxy group. Ligand in I—III is coordination as hydrochloride.

1. Сейфуллина И.И., Шматкова Н.В., Мазена А.В. // Координац. химия. -2002. -28, № 1. -С. 17—20.

2. Шматкова Н.В., Сейфуллина И.И., Гудимович Т.Ф. // Вопросы химии и хим. технологии. -2003. -№ 2. -С. 20—23.
3. Сейфуллина И.И., Шматкова Н.В., Старикова З.А. // Журн. неорган. химии. -2003. -48, № 12. -С. 34—38.
4. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии / Пер. с нем. -М.: Химия, 1968.
5. Гордон А., Форд Р. Спутник химика / Пер. с англ. -М.: Мир, 1976.
6. Ключников Н.Г. Руководство по неорганическому синтезу. -М.: Химия, 1965.
7. Назаренко В.В. Аналитическая химия германия. -М.: Наука, 1973.
8. Dutta R.L., Munkir Hossain // J. Sci. Ind. Res. -1985. -44. -P. 635—674.
9. Шевченко Ф.Д., Кузина Л.А. // Укр. хим. журн. -1963. -29, № 4. -С. 354—356.
10. Орысик С.И., Пехньо В.И., Рыбачук Л.Н. // Тез. докл. XXI Междунар. Чугаевской конф. по координац. химии. -Киев, 10—13 июня 2003. -С. 107.

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

Поступила 15.10.2003

УДК 678.01:66.096.4:547.458.8

С.В. Рябов, С.М. Кобилінський, Н.В. Козак, Ю.М. Нізельський, Ю.Ю. Керча

ОСОБЛИВОСТІ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ЙОНІВ МІДІ З ХІТОЗАНОМ

Показано особливості комплексоутворення йонів міді з хітозаном, який є одним з найбільш поширених полісахаридів у природі. Застосовуючи комплексні методи досліджень — ІЧ- та електронну спектроскопію, електронний парамагнітний резонанс (ЕПР) — встановлено склад та будову (геометрію) комплексів, що утворюються на поверхні хітозану. Для хітозану з низьким ступенем деацильовання можливе утворення комплексів міді за участю киснів залишкових ацильних груп.

Хітин — полі- $\beta(1 \rightarrow 4)$ - N -ацетил- D -глюкозамін — є одним з найбільш поширених в природі полісахаридів після целюлози. Він міститься в панцирях ракоподібних — крабів, криля, в клітинах більшості грибків та деяких водоростях. Хітозан — полі- $\beta(1 \rightarrow 4)$ - D -глюкозамін — одержують шляхом деацильовання хітину. Завдяки присутності первинних аміногруп хітозан утворює стійкі хелатні комплекси з йонами металів. Хелатні властивості хітозану по відношенню до багатьох йонів металів були вивчені, зокрема, для Cu^{2+} [1—4], Hg^{2+} [2], Cd^{2+} [4, 5], Co^{2+} [4], Pb^{2+} , Cr^{3+} [6]. Хітозан та його похідні також широко використовуються при створенні носіїв у хроматографії [7, 8], завдяки своїй протибактеріальній та фунгіцидній активності — для розробки нових ліків та медпрепаратів

[9, 10], а також при видаленні шкідливих речовин та йонів із стічних вод [11, 12].

Дослідженню будови комплексів міді на поверхні хітозану присвячено декілька публікацій [3, 13, 14, 18, 19]. Однак єдиної думки щодо будови та симетрії подібних комплексів до теперішнього часу не існує. Значною мірою це зумовлено наявністю центрів комплексоутворення різної природи та умовами синтезу. Лігандами для металу в хітозані можуть виступати як атоми азоту, так і кисню OH -груп чи залишкових ацильних груп. Автори роботи [18], використовуючи потенціометричний метод, встановили, що при $\text{pH} < 6.1$ утворюється комплекс, який має структуру $[\text{CuNH}_2(\text{OH})_2]$, четверте місце в якому займає або вода, або кисень гідроксильної групи. В роботі [19] запропоновано

© С.В. Рябов, С.М. Кобилінський, Н.В. Козак, Ю.М. Нізельський, Ю.Ю. Керча, 2005

структуру комплексу, в якій мідь координується до 3-х атомів кисню та одного атома азоту, утворюючи плоско-квадратний або тетраедричний комплекс. Комплексоутворення міді потенціометричним та спектрофотометричним методами досліджувалось в роботі [3], де автори показали, що утворюються два типи комплексів: при рН 5,3 — $[\text{Cu}(-\text{NH}_2)_2^{2+}, 2\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}]$ та при рН 5,8 — $[\text{Cu}(-\text{NH}_2)_2^{2+}, 2\text{OH}^-]$. В електронних спектрах при рН > 5,8 спостерігали дві смуги поглинання для першого комплексу при 15500 см^{-1} , а для другого — при 19600 см^{-1} . Досліджуючи спектри ЕПР комплексів міді на поверхні хітозану, автори роботи [13] показали, що для нього характерне утворення плоско-квадратних комплексів, і запропонували будову хелатного вузла за участю 4-х атомів азоту, тоді як автори роботи [14] дійшли висновку, що комплекс утворений за участю двох атомів азоту та двох киснів ОН-груп при C^3 і має викривлену тетраедричну будову.

Таким чином, в даній роботі продовжені дослідження комплексоутворення йонів міді на поверхні хітозану та розвинуті існуючі погляди і зроблені більш однозначні висновки щодо особливостей структури комплексів, що утворюються.

Для експериментів використовували хітозан, або полі(D-глюкозамін) молекулярної маси 400000 з різними ступенями деацильовання (СД), який був одержаний у фірмах ALDRICH (СД дорівнює 92) та FLUKA (СД = 65).

Концентрацію аміногруп (C_L) визначали за потенціометричним титруванням та елементним аналізом на вміст азоту. Для хітозану з СД 92 $C_L = 5.61 \text{ ммоль/г}$, а для хітозану з СД 65 $C_L = 3.7 \text{ ммоль/г}$.

Синтез комплексів здійснювали шляхом контакту розчину $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ з наважкою (100 мг) хітозану. При цьому 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 при 60°C . Розчин, що залишився, аналізували на концентрацію міді трилонометрично з мурексидом [20]. Склад (C_{Cu}/C_L) та сорбційну ємність (A , ммоль/г) визначали за різницею початкової та рівноважної концентрації йонів Cu^{2+} в розчині за формулами:

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

де m — наважка сорбенту, V — об'єм розчину, C_L — концентрація ліганду, C_n та C_p — початкова та рівноважна концентрації міді відповідно.

Виходячи з даних адсорбції йонів Cu^{2+} на хітозані, побудовано залежності C_{Cu}/C_L та A від концентрації Cu^{2+} в розчині.

Спектри дифузійного відбиття записували на спектрометрі Specord M-40 в області $12000\text{—}30000 \text{ см}^{-1}$, ІЧ-спектри — на приладі Nicolett у діапазоні $400\text{—}4000 \text{ см}^{-1}$ у вигляді таблеток з КВг. Спектри ЕПР знімали на 3-см радіоспектрометрі РЭ-1306 при 298 К. Резонансну частоту вимірювали з допомогою частомеру ЧЗ-54, оснащеного перетворювачем частоти ЯЗЧ-87. Калібрувальними зразками слугували дифенілпікрилгідрозил (ДФПГ) $g=2.0036$ і йони дво-валентного марганцю в матриці MgO $g=2.0015$. Зразки вводили в резонатор в ампулах діаметром 3 мм. Параметри анізотропних спектрів розраховували із положень ліній в паралельній орієнтації g -фактору (g_{\parallel}) з точністю 0.005 або оцінювали із ліній в перпендикулярній орієнтації g -фактору (g_{\perp}) згідно з [25].

На рис. 1 показані залежності сорбційної ємності та кількості адсорбованих йонів міді (Π), віднесеної до концентрації аміногруп у хітозані, від рівноважної концентрації CuSO_4 в розчині відповідно. Згідно з отриманими результатами максимальна сорбційна ємність для зразків хітозану з СД 92 та 65 становить 2.85 та 1.98 ммоль/г відповідно. Вигляд одержаних ізотерм дозволяє встановити співвідношення $\text{Cu} : \text{L}$ в утвореному комплексі — так, комплекси мають склад $\text{Cu} : \text{NH}_2$, рівний 1:2 (рис. 1, б). Виходячи з ізотерм адсорбції, можна говорити лише про склад комплексів на хітозані при надлишку йонів міді, але при цьому можуть

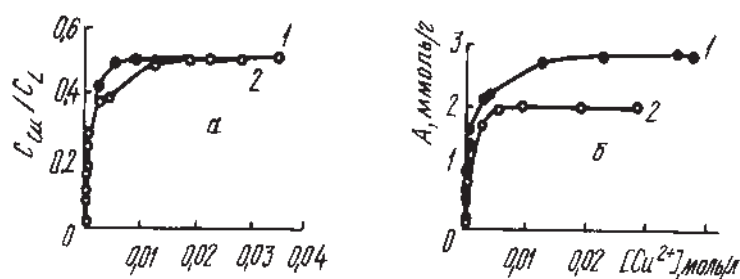


Рис. 1. Залежність мольного співвідношення міді до аміногрупи на поверхні хітозану (а) та сорбційної ємності (б) від концентрації CuSO_4 в розчині: 1 — $\text{C}_{\text{NH}_2}=5.61$; 2 — $\text{C}_{\text{NH}_2}=3.7 \text{ ммоль/г}$.

бути присутні комплекси й іншого складу.

В ІЧ-спектрах аміних комплексів металів, як відомо [17], ефекти координації проявляються в зсуві валентних, деформаційних та маятникових коливань аміногрупи. В ІЧ-спектрах комплексів міді з хітозаном порівняно з ІЧ-спектром вихідного хітозану відбувається зсув валентних асиметричних коливань аміногрупи з 3480 до 3450 cm^{-1} , симетричних — з 3310 до 3290 cm^{-1} , деформаційних — з 1600 до 1630 cm^{-1} та маятникових — з 564 до 733 cm^{-1} . Смуги при 472 та 428 cm^{-1} відносяться до валентних коливань зв'язку Cu-O та Cu-N . В області 1260—1455 cm^{-1} , де проявляються деформаційні коливання CH , CH_2 та OH груп хітозану, відбувається перерозподіл інтенсивностей. Так, інтенсивність полоси при 1423 cm^{-1} порівняно з 1380 cm^{-1} зменшується, що може свідчити про координацію міді через OH групу (рис. 2). Смуги при 604, 1080 та 1180 відносяться до валентних коливань SO_4 -групи, яка входить до зовнішньої координаційної сфери комплексу. Присутність у спектрі комплексу лише однієї смуги Cu-N свідчить про утворення комплексу з транс-конфігурацією [17].

В спектрах дифузійного відбиття комплексів Cu^{2+} з хітозаном (рис. 3) спостерігається широка смуга $d-d$ переходу при 14400 cm^{-1} , інтенсивність якої збільшується пропорційно вмісту йонів міді (II), а положення не змінюється. Електронні спектри акваамінокомплексів $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]$ та $[\text{Cu}(\text{en})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-2n}]$ в розчині наведені в роботі [16]. Максимуми смуг поглинання при n від 1 до 3 зміщуються від 13500 до 17000 cm^{-1} для аміачних комплексів, та від 14500 до 18000 cm^{-1} — для етилендіамінових комплексів, що пояснюється збільшенням сили поля, що створюється лігандами вздовж осі z . Для всіх сполук симетрія оточення йона Cu^{2+} та порядок розташування електронних рівнів обумовлені тетрагональним та три-



Рис. 2. ІЧ-спектри хітозану (1) та комплексів міді на хітозані $C_{\text{Cu}}:C_{\text{L}}=1:3.5$ (2); 1:2 (3).

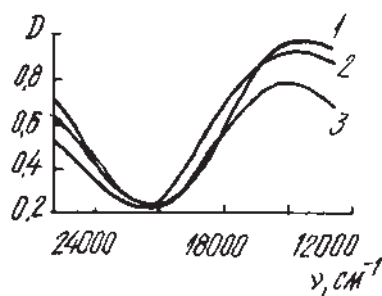


Рис. 3. Спектри СДВ комплексів міді на хітозані $C_{\text{Cu}}:C_{\text{L}}=1:9.3$ (1); 1:3.5 (2); 1:2 (3).

гональним викривленням октаедричної структури. Порівнюючи дані роботи [16] із спектрами дифузійного відбиття досліджених нами мідних комплексів хітозану (рис. 3, табл. 1), можна зробити висновок, що комплекс Cu^{2+} з хітозаном буде мати хромофор $[\text{CuN}_2\text{O}_2]$ з тетрагональною симетрією.

Спектри ЕПР для комплексів Cu^{2+} на поверхні хітозану зняті для зразків різної дисперсності (максимальний розмір 5—6 мм та 0.02—0.05 мм відповідно) та різного ступеня деацелювання при варіюванні співвідношення Cu:L і наведені на рис. 4, а, б, а розраховані параметри представлені в табл. 2. Спектри ЕПР комплексів Cu^{2+} , утворених на поверхні досліджених зразків, характеризуються асиметричною формою, анізотропією та надтонкою структу-

Т а б л и ц я 1

Дані спектрів дифузійного відбиття комплексів хітозан— Cu^{2+}

Комплекс	$C_{\text{L}}:C_{\text{Cu}}$	ν , cm^{-1}	n
Хітозан— Cu^{2+}	10:1	14400	
	3.6:1	14400	
	2:1	14400	
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]$ [16]		13000	0
		13500	1
		14500	2
		15700	3
		17000	4
$[\text{Cu}(\text{en})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-2n}]$ [16]		16000	5
		14500	1
		18000	2
		18000	3

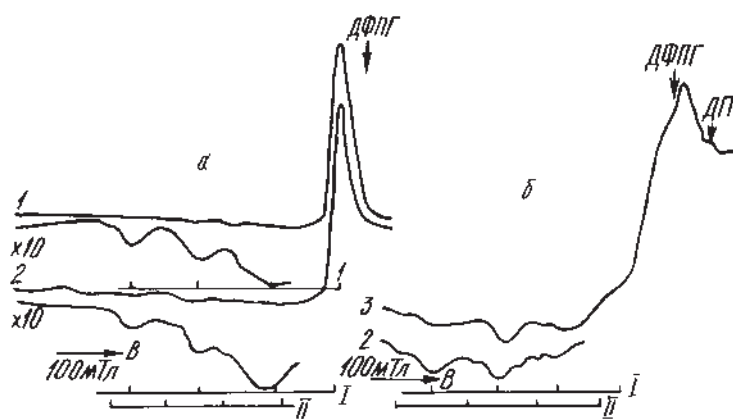


Рис. 4. ЕПР-спектри $C_L:C_{Cu} = 45:1$ (1); $15:1$ (2) (а);
 $C_L:C_{Cu} = 142:1$ (3) (б).

Т а б л и ц я 2

Параметри ЕПР-спектрів одержаних комплексів хітозан— Cu^{2+}

СД	$C_L:C_{Cu}$	Комп-лекс	g_{II}	$A_{II} \cdot 10^{-4},$ cm^{-1}	g_{\perp}
65	142:1	I	2.291	172	2.134
		II	2.247	168	
	95:1	I	2.285	172	2.105
		II	2.242	168	
92	45:1		2.2237	174	2.055
			2.2237	174	2.0825
	15:1	I	2.2237	174	2.0825
		II	2.315	151	
	12.5:1	I	2.2289	174	2.055
		II	2.315	151	
	9.3:1	I	2.2289	174	2.0825
		II	2.315	151	

рою сигналу g_{II} . Форма ліній та одержані значення параметрів спектрів є характерними для координаційних комплексів Cu (II), що мають тетрагональну будову.

Головні значення тензорів g та A відповідають комплексам з хелатним вузлом, утвореним двома атомами азоту та двома атомами кисню. Вони є також близькими і до величин, характерних для комплексів Cu^{2+} з чотирма атомами азоту [23, 24]. Утворення комплексів Cu (II) з тетрагональною симетрією на поверхні хітозану підтверджується появою смуги додаткового поглинання (ДП) в спектрі порошко-

подібних зразків. Згідно з роботою [15], розщеплення смуги ДП та перпендикулярної компоненти зростає в ряду октаедр < плоский квадрат < квадратна піраміда. Тому спостереження смуги на спектрах ЕПР комплексів Cu дозволяє віддати перевагу тетрагональній симетрії комплексів. Будова вузла складу (2N, 2O) в комплексі Cu^{2+} може бути цис або транс. Для таких комплексів значення параметрів g_{II} , наведені в літературі [22], змінюються в межах від 2.228 до 2.204 (транс) та від 2.191 до 2.195 (цис), а значення константи A — в межах від $156 \cdot 10^{-4}$ до $164 \cdot 10^{-4} cm^{-1}$ (транс) та від $206 \cdot 10^{-4}$ до $186 \cdot 10^{-4} cm^{-1}$ (цис). Порівняння цих величин з даними табл. 2 дозволяє віддати перевагу транс-будові комплексів міді на поверхні хітозану. На користь такого висновку говорять також дані рентгенівської дифракції [13] щодо орієнтації ланок в хітині та хітозані, яка є сприятливою для утворення комплексів (2N, 2O) з транс-конфігурацією або (4N), а також дані ІЧ-спектроскопії.

Таким чином, одержані дані дозволяють віддати перевагу утворенню на поверхні хітозану хелатних комплексів Cu^{2+} тетрагональної симетрії, з вузлом складу (2N, 2O) транс-будови. Варіювання співвідношення йон металу : ліганд практично не впливає на значення параметрів спектрів ЕПР комплексів міді на поверхні хітозану, що вказує на незмінність складу утворених комплексів. Варто зауважити, що при деяких мольних співвідношеннях $Cu:L$ в спектрах ЕПР можна виділити сигнали поглинання двох комплексів (рис. 4, а, б).

Для хітозану з СД=92 при $Cu:L > 1:15$, окрім комплексу з g_{II} від 2.224 до 2.228 та $A_{II} = 174 \cdot 10^{-4} cm^{-1}$, з'являються смуги комплексу з $g_{II} = 2.315$ та $A_{II} = 151 \cdot 10^{-4} cm^{-1}$. Такі параметри є характерними для комплексів міді з тетраедричним викривленням геометрії [21], яке супроводжується зростанням g_{II} та зменшенням A_{II} , а також для комплексів з аксіальною координацією сильних донорів по 5 та 6 координаційним місцям [23]. За умов комплексоутворення (водний розчин, високі значення $Cu:L$) утворення комплексів з викривленою геометрією є більш імовірним.

Для хітозану з СД=65 при низьких значеннях $Cu:L$ появу сигналів додаткових комплексів зі значеннями тензорів $g_{II} = 2.293$ та $A_{II} = 168 \cdot 10^{-4} cm^{-1}$ можна пов'язати з наявністю до-

даткових центрів комплексоутворення, якими є залишкові ацильні групи на поверхні хітозани з більш високим ступенем ацилювання. Дійсно, порівняння цих величин з наведеними в літературі [13, 14] значеннями g_{II} та A_{II} комплексів Cu на поверхні хітину ($g_{II}=2.304$ та $A_{II}=166 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$) підтверджує таке припущення.

Таким чином, комплекс, що утворюється на поверхні хітозани, має склад Cu:L = 1:2 з хромофором $[\text{CuN}_2\text{O}_3]$ та геометрією квадратної піраміди. Збільшення співвідношення Cu:L супроводжується формуванням комплексів зі спотвореною симетрією. Для хітозани з низьким ступенем деацитування можливе утворення комплексів Cu за участю киснів залишкових ацильних груп.

РЕЗЮМЕ. Показаны особенности комплексообразования ионов меди и хитозана, который является одним из наиболее распространенных полисахаридов в природе. С использованием комплексных методов исследований — ИК- и электронной спектроскопией, ЭПР (электронного парамагнитного резонанса) — установлен состав и строение (геометрия) комплексов, которые образуются на поверхности хитозана. Для хитозана с низкой степенью деацелирования возможно образование комплексов меди с участием кислородов ацильных групп.

SUMMARY. The peculiarities of complex-forming between copper ions and chitosan, one of the most abundant polysaccharide in the nature, are shown. Applying modern methods such as IR-, electronic spectroscopy, EPR (electronic paramagnetic resonance) the structure and spatial pattern (geometry) of complexes formed on the chitosan's surface are established. Chitosan having a low degree of deacetylation forms complexes involving oxygen of free acyl groups.

1. Inoue K., Baba Y., Yoshizuka K. // Bull. Chem. Soc Jpn. -1993. -**66**. -P. 2915—2921.
2. Kurita K., Sannan T., Iwakura Y. // J. Appl. Polym. Sci. -1979. -**23**. -P. 511—515.
3. Rhazi M., Desbrieres J., Tolaimate A. et al. // Polymer. -2002. -**43**. -P. 1267—1276.
4. Rhazi M., Desbrieres J., Tolaimate A. et al. // Eur.

- Polymer J. -2002. -**38**. -P. 1523—1530.
5. Jha I.N., Leela I., Prabhakara Rao A.V.S. // J. Environmental Engineering. -1988. -**114**, № 4. -P. 962—974.
6. Eiden C. A., Jewell J.P., Wightman J.P. // J. Appl. Polym. Sci. -1980. -**25**. -P. 1587—1599.
7. Peter M.G., Domard A., Muzarelli R.A.A. // Advan. Chitin Sci. -2000. -**4**. -P. 460—465.
8. Senso A., Oliveros L., Minguillon C. // J. of Chromatography. A. -1999. -**839**. -P. 15—21.
9. Афзалетдинова Н.Г., Муринов Ю.И., Муллагаліев Н.Р. и др. // Хим.-фарм. журн. -2000. -**34**, № 5. -С. 26, 27.
10. Kauke M., Katayama H., Tsuzuki S., Kuramoto H. // Chem. Pharm. Bull. -1989. -**37**, № 2. -P. 523—525.
11. Ravi Kumar M.N.V. // Reactive and Functional Polymers. -2000. -**47**. -P. 28—53.
12. Becker T., Schlaak M., Strasdeit H. // Reactive and Functional Polymers. -2000. -**45**. -P. 118—123.
13. Chlick S. // Macromolecules. -1986. -**19**, № 1. -P. 192—195.
14. Еришов Б.Г., Селиверстов А.Ф., Сухов П.Л., Быков Г.Л. // Изв. Акад. наук. Сер. хим. -1992. -№ 10. -С. 2305—2311.
15. Ларин Г.М. // Теорет. и эксперим. химия. -1968. -**4**, № 2. -С. 244—252.
16. Волченкова И.И. // Там же. -1973. -**9**, № 5. -С. 627—634.
17. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
18. Domard A. // Int. J. Biol. Macromol. -1987. -**9**. -P. 98—104.
19. Monteiro O.C., Airoidi C. // J. Colloid Interface Sci. -1999. -**212**. -P. 212—219.
20. Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н. // Аналитическая химия элементов. -М.: Наука, 1990.
21. Ларин Г.М., Колосов В.А., Дубров Ю.Н. // Координац. химия. -1978. -**4**, № 1. -С. 35—41.
22. Ракитин Ю.В., Ларин Г.М., Минин В.В. Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений. -М.: Наука, 1993.
23. Маров И.Н., Костромина Н.А. // ЭПР и ЯМР в химии координационных соединений. -М.: Наука, 1979.
24. Шкляев А.А., Ануфриенко В.Ф., Огородников В.Д. // Журн. структур. химии. -1973. -**14**, № 6. -С. 994—1002.
25. Липатова Т.Э., Низельский Ю.Н. // Успехи химии полиуретанов. -Киев: Наук. думка, 1972.
26. Герасимов Я.И., Древинг В.П., Еремин Е.Н. Курс физической химии. -М.: Химия, 1964. -Т. 1.