

З. Гаголкина, мл. науч. сотр., Е. Лобко, мл. науч. сотр.,  
Н. Козак, канд. хим. наук, Ю. Гомза, канд. хим. наук  
В. Клепко, д-р физ.-мат. наук,  
Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев  
В. Кокозей, д-р хим. наук, С. Петрусенко, канд. хим. наук, О. Стецюк, студ.  
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

### ВЛИЯНИЕ ВВЕДЕНИЯ *IN SITU* ГЕТЕРОПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ $Cu_3Mn$ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СЕТЧАТЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ

*В статье проанализирована структура, механические, диэлектрические и релаксационные свойства сетчатых полиуретанов (СПУ), модифицированных гетерополиядерными комплексами  $Cu_3Mn$ .*

*Согласно проведенным исследованиям, немодифицированные СПУ аморфные с Брэгговским периодом 0,44 нм. Для модифицированных систем было отмечено увеличение уровня неоднородности и формирование структур с относительно более высокой степенью гетерогенности. Брэгговский период для таких образцов возрастает от 3,1 до 3,7 нм.*

*Иммобилизация гетерополиядерных комплексов приводит к уменьшению значений прочности на разрыв и модуля Юнга, но увеличение значений удлинения при разрыве сравнительно с немодифицированными СПУ,*

*Выделяют четыре основных стадии термической окислительной деструкции исследуемых модифицированных СПУ. В отдельных случаях введение комплексов  $Cu_3Mn$  способствует увеличению термостойкости на 10 °С.*

*Увеличение температуры приводит к повышению уровня проводимости полиуретанов с введенными комплексами  $Cu_3Mn$ . Показано, что модификация СПУ названными комплексами вызывает увеличение подвижности полимерных цепей и, в результате, увеличение уровня проводимости. Это объясняется комплексобразованием между функциональными группами полиуретана и гетерополиядерными комплексами. Уровень диэлектрической проводимости модифицированных увеличивается на 1,5 – 2 порядка сравнительно с немодифицированными системами.*

*Ключевые слова: полиуретаны, гетерополиядерные комплексы, уровень гетерогенности, прочность на разрыв, термостойкость, диэлектрическая проводимость.*

Z. Gagolkina, Junior Research Scientist,  
Eu. Lobko, Junior Research Scientist  
N. Kozak, PhD, J. Gomza, PhD, V. Klepko, Professor,  
Institute of macromolecular chemistry NAS of Ukraine, Kyiv,  
V. Kokozay, Professor, S. Petrusenko, PhD, O. Stetsyuk, Student  
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

### INFLUENCE OF *IN SITU* INTRODUCTION OF THE HETEROPOLYNUCLEAR COMPLEXES $Cu_3Mn$ ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF CROSS-LINKED POLYURETHANES

*In this paper the structure, thermal, mechanical, dielectric and relaxation properties of cross-linked polyurethane (CPU), modified with heteropolynuclear  $Cu_3Mn$  complexes, were analyzed.*

*It was shown the amorphous structure of investigated CPUs with Bragg's orders which equal 0.44 nm. It was observed the increase of heterogeneity level and the formation of structures with relatively higher order of heterogeneity for modified systems. Bragg's orders were increased from 3.1 to 3.7 nm.*

*The immobilization of heteropolynuclear metals' complexes in polymer generally leads to decrease in the values of tensile strength and Young's modulus and to increase of elongation at break, compared with the corresponding values for the metal-free CPU.*

*There are four main stages the thermo oxidation degradation for the metal-containing CPUs. The modification in situ of CPUs with heteropolynuclear metal' complexes in some cases improves the thermal stability to 10°C.*

*Increasing temperature leads to an increase in the conductivity of the investigated systems.*

*The introduction of heteropolynuclear complexes  $Cu_3Mn$  in polyurethane leads to increasing of macro chains mobility and, as a result, to increase of conductivity level. This effect realized due to complexes formation between functional groups in polyurethane and heteropolynuclear metal' compounds. The level of dielectric conductivity at the direct current of modified CPUs were increased to 1.5–2 orders, compared with the corresponding level for metal-free CPU.*

*Key words: polyurethanes, heteropolynuclear complexes, order of heterogeneity, tensile strength, thermal stability, dielectric conductivity.*

УДК 546.712+547.32

В. Маханькова, канд. хім. наук,  
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

### СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ БІАДЕРНОГО ПІВАЛАТНОГО КОМПЛЕКСУ МАНГАНУ(II) З 1,10-ФЕНАНТРОЛІНОМ

*Методом окисного розчинення металу синтезовано біадерний комплекс мангану(II) складу  $[Mn_2(piv)_4(phen)_2] \cdot H_2O$ , де *piv* – півалат-аніон  $(CH_3)_2CCO_2^-$ , *phen* – 1,10-фенантролін. Між атомами мангану у димері наявна слабка антиферромагнітна взаємодія. Для оцінки порядку значення обмінного параметру проведено квантово-хімічні розрахунки. Методом ЕПР спектроскопії показано, що в розчині біадерні частинки є нестійкими та дисоціюють з утворенням мономерних фрагментів.*

*Ключові слова: манган, кристалічна будова, ЕПР спектроскопія, магнітні властивості*

**Вступ.** Серед великої кількості поліядерних систем карбоксилатні комплекси з високоспіновими атомами 3d-металів привертають увагу дослідників не тільки як об'єкти фундаментальних досліджень, але і як сполуки, перспективні для практичного використання. Практичний інтерес до півалатних комплексів перехідних металів зумовлений в першу чергу їх високою розчинністю в органічних розчинниках, що дозволяє легко переводити іони металів у неводні середовища. Це досить важливо для одержання металвмісних плівок на поверхні різних матеріалів. Крім того, відомо, що півалатні комплекси при термічній обробці легко руйнуються, перетворюючись на оксидні системи.

Одним з вживаних підходів до створення карбоксилатвмісних поліядерних систем є додаткове введення

до складу комплексу сильно хелатуючого ліганду. При цьому важливим питанням залишається точне "дозування" кількості некарбоксилатного ліганду, щоб запобігти утворенню моноядерних комплексів. Тому використання методу окисного розчинення металу, який дозволяє вводити іони металу в реакцію поступово, є перспективним для одержання подібних поліядерних систем.

**Об'єкти та методи дослідження.** Синтез комплексу  $[Mn_2(piv)_4(phen)_2] \cdot H_2O$ . Синтез проводили за реакцією окисного розчинення металу при вільному доступі повітря. В колбу на 50 мл вносили 0,055 г (1 ммоль) порошку мангану, 0,198 г (1 ммоль) 1,10-фенантроліну моногідрату, 0,41 г (4 ммоль) півалатної кислоти  $(CH_3)_2CCO_2H$ , 20 мл метанолу та нагрівали при постійному перемішуванні і температурі 50–60°C протягом

6 год. Кристали світло-коричневого кольору, придатні для РСТА, випадають з одержаного розчину через тиждень. Вихід 0,24 г (27 %).

**Аналіз і фізико-хімічні методи дослідження.** Вміст вуглецю, азоту та водню визначали на аналізаторі Perkin-Elmer 2400 CHNS. Вміст мангану у отриманій сполуці визначено за допомогою ICP спектрометра Fisons Instruments (ARL Model 3410+). Теор.: C(59,19%) H(6,10%) N(6,28%) Mn(12,31%); практ.: C(59,0%) H(6,4%) N(6,4%) Mn(12,6%). ІЧ спектри записували в області  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  на спектрометрі з Фур'є-перетворенням Bruker 113v. Спектри ЕПР в X-діапазоні (9,6 ГГц) були записані на приладі Bruker E500-ELEXSYS CW-EPR при 77 К. Магнітна сприйнятливість комплексів в температурному інтервалі 1,8–300 К була досліджена на SQUID-магнетометрі MPMSXL-5. Діамагнітні поправки були розраховані з використанням констант Паскаля [1]. Рентгеноструктурний аналіз (РСТА) монокристалів був проведений в НТК "Інститут монокристалів", м. Харків (Xcalibur-3, CCD-детектор, ω-сканування). Структура вирішена прямим методом та уточнена повноматричним МНК по  $F$  або  $F^2$  з використанням комплексів програм XTAL 3.5, SHELXTL [2] та SIR 92 у складі WinGX 1.70.

**Квантово-хімічні розрахунки.** Квантовохімічні розрахунки було проведено в рамках кластерного підходу за допомогою теорії функціоналу електронної густини (DFT) гібридним функціоналом B3LYP [3] у базисі def2-SVP [4]. Розрахунки проводились за допомогою комплексу програм ORCA [5, 6].

**Результати та їх обговорення.** В ІЧ спектрі комплексу  $[\text{Mn}_2(\text{piv})_4(\text{phen})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  мультикомпонентні смуги в області  $1590\text{--}1400\text{ см}^{-1}$  відповідають асиметричним та

симетричним коливанням карбоксилатних груп. [7]. Складний характер смуг свідчить про наявність кількох типів координації карбоксилатів, що було підтверджено результатами рентгеноструктурного аналізу. Смуги валентних коливань  $\nu(\text{C}=\text{C})$  та  $\nu(\text{C}=\text{N})$  координованого phen частково перекриваються смугами від карбоксилатних груп. Смуги при  $855$  та  $722\text{ см}^{-1}$  віднесено до позаплощинних коливань сусідніх атомів Н ароматичних кілець, "дихальним" та деформаційним коливанням phen [8].

У кристалічному стані комплекс  $[\text{Mn}_2(\text{piv})_4(\text{phen})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  є центросиметричним димером, в якому атоми мангану пов'язані двома містковими карбоксилатними групами (відстань Mn–Mn складає  $4,212\text{ \AA}$ ) (рис. 1). Координаційним поліедром атома мангану є викривлений октаедр, утворений двома атомами нітрогену phen, двома атомами кисню двох місткових півалатних груп та двома атомами кисню бідентатно-хелатно координованої півалатної групи у *syn-anti* конформації. Довжини зв'язків Mn–N складають  $2,259$  та  $2,295\text{ \AA}$  та є близькими до наведених в літературі для комплексів Mn(II) з phen [9, 10]. Довжини зв'язків Mn–O у випадку бідентатно-хелатної координації карбоксилатної групи є подовженими ( $2,170$  та  $2,337\text{ \AA}$ ) у порівнянні з містковою ( $2,093$  та  $2,103\text{ \AA}$ ). Некоординована молекула води поєднана водневими зв'язками з двома атомами кисню O2 та O2' хелатно координованих карбоксилатних груп (відстань O–H...O складає  $2,773\text{ \AA}$ ). В кристалі біядерні молекули утворюють ланцюги за рахунок "зміщених"  $\pi$ - $\pi$  стекингових взаємодій між ароматичними системами молекул phen сусідніх молекул. Між собою ланцюги пов'язані в каркас слабкими C–H...O взаємодіями за участю C–H груп фенантроліну та некоординованих молекул води.

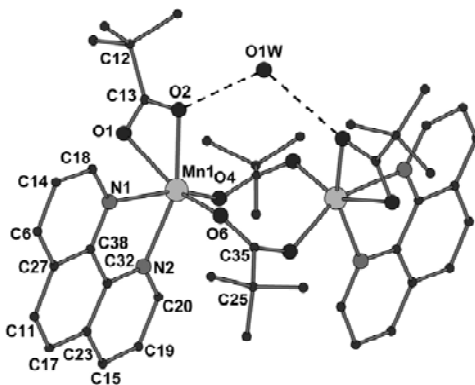


Рис. 1. Будова сполуки  $[\text{Mn}_2(\text{piv})_4(\text{phen})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (атоми Н не наведено)

Спектр ЕПР замороженого метанольного розчину комплексу (рис. 2) містить шість ліній надтонкої структури від "дозволених" переходів ( $I^{\text{Mn}} = 5/2$ ) з  $g \sim 2,00$  та  $A = 89 \cdot 10^{-4}\text{ см}^{-1}$ , та є характерним для мономерних сполук мангану(II). Крім того, між кожною суміжною парою

шести надтонких "дозволених" переходів з  $g \sim 2$  спостерігається пара відносно слабких "заборонених" ліній ( $\Delta m_l = 1, 2$ ). Отже, димерні комплексні молекули в розчині є нестійкими та дисоціюють з утворенням мономерних фрагментів.

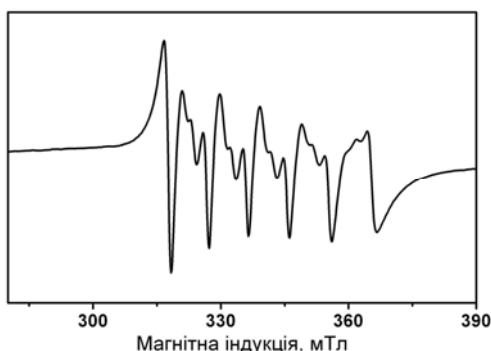


Рис. 2. Спектр ЕПР замороженого метанольного розчину (77 К) комплексу  $[\text{Mn}_2(\text{piv})_4(\text{phen})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Температурну залежність магнітного моменту для комплексу  $[\text{Mn}_2(\text{piv})_4(\text{phen})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  наведено на рис. 3. Значення магнітного моменту при кімнатній температурі дорівнює 8,23 М.Б. та є трохи нижчим за значення, розраховане для системи  $\text{Mn(II)}-\text{Mn(II)}$  з двох ізольованих атомів із спіном  $S=5/2$  (8,37 М.Б.).

Для оцінки порядку енергії обмінної взаємодії між атомами мангану було проведено квантово-хімічні розрахунки. Одержане значення  $J = -1,50 \text{ см}^{-1}$  свідчить про наявність слабкої антиферомагнітної взаємодії. Оскільки розраховане значення  $D = -0,02$  є дуже малим і розщепленням в нульовому полі можна знехтувати, то інтерпретація магнітних властивостей комплексу була проведена з використанням ізотропного спінового гамільтоніана  $H = -2JS_1S_2$ .

Оскільки значення магнітного моменту при найнижчих температурах є ненульовим (а димер  $\text{Mn(II)}-\text{Mn(II)}$  при  $T \approx 2 \text{ K}$  має бути діамagnetним), то присутність па-

рамагнітних домішок у зразку було враховано за рівнянням:

$$\chi_{\text{total}} = (1 - \alpha)\chi + \alpha \frac{Ng_{\text{par}}^2 \beta^2}{3kT} S_{\text{par}}(S_{\text{par}} + 1),$$

де  $\alpha$  – частка парамагнітних домішок,  $S_{\text{par}} = 1/2$ ,  $g_{\text{par}} = 2.0$ .

Моделювання було проведено в програмі Mjöllnir [11, 12] з використанням повноматричної діагоналізації спінового гамільтоніана методом найменших квадратів. Найкраще узгодження експериментальних та розрахованих даних було одержано для  $J_1 = -1,10 \text{ см}^{-1}$  ( $R^2 = 5.1 \times 10^{-4}$ ) при зафіксованому  $g = 2.00$ ,  $\alpha = 5,5\%$ . Значення обмінного параметру добре узгоджується з наведеними в літературі для димерних комплексів  $\text{Mn(II)}$ , в яких металічні центри поєднані карбоксилатними групами в *syn-anti* конформації [13].

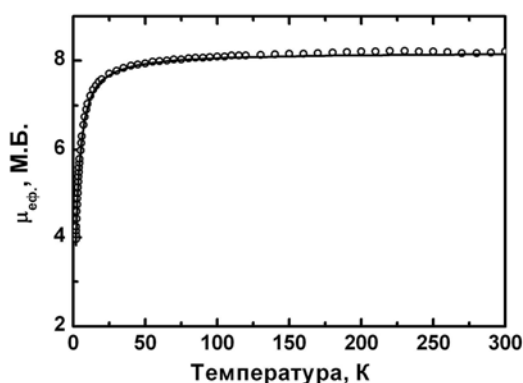


Рис. 3. Температурна залежність магнітного моменту для комплексу  $[\text{Mn}_2(\text{piv})_4(\text{phen})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

**Висновки.** Методом окисного розчинення металу було синтезовано комплекс  $[\text{Mn}_2(\text{piv})_4(\text{phen})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , який має молекулярну будову. В сполучі наявні два типи координації карбоксилатних груп: місткові в *syn-anti* конформації, що поєднують атоми мангану у димері, та бідентатно-хелатні. Значення обмінного параметру між центрами  $\text{Mn(II)}$ , одержане з квантово-хімічного моделювання, добре узгоджується з розрахованим при апроксимації експериментальних даних. Методом ЕПР спектроскопії показано, що димерні молекули в розчині є нестійкими та дисоціюють з утворенням мономерних фрагментів.

#### Список використаних джерел.

- O'Connor C.J. Magnetochemistry: Advances in Theory and Experimentation / C.J. O'Connor // Prog. Inorg. Chem. – 1982. – V. 29. – P. 203–283.
- Sheldrick G.M. A short history of SHELX / G. M. Sheldrick // Acta Crystallogr. – 2008. – V. 64A. – P. 112–122.
- Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A.D. Becke // J. Chem. Phys. – 1993, V. 98. – P. 5658–5652.
- Schaefer A. Fully Optimized Contracted Gaussian Basis Sets for Atoms Li to Kr. / A. Schaefer, H. Horn, R. Ahlrichs // J. Chem. Phys. – 1992. – V. 97, N. 4. – P. 2571–2577.
- Neese F. 2012 ORCA 2.9.0. <http://www.mpibac.mpg.de/bac/logins/neese/description.php>.

- Neese F. The ORCA Program System / F. Neese // Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci. – 2012. – V. 2. – PP. 73–78.
- Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B, 6th ed. / K. Nakamoto. – NJ: Wiley, 2009. – 424 p.
- Novel hydrogen-bonded and  $\pi-\pi$  interaction networks generated from the reaction of copper(II) chloride hydrates with heterocyclic diimines (2,2-bipyridine, 1,10-phenanthroline) and bidentate diamine (ethylenediamine) / H.-Y. Mao, X.-Q. Shen, G. Li et al. // Polyhedron – 2004. – V. 23. – P. 1961–1967.
- Hueso-Urena F., Crystal structures of two 1 : 1 complexes of manganese(II) with 1,10-phenanthroline, containing coordinated and uncoordinated sulfate anions / F. Hueso-Urena, S.B. Jimenez-Pulido, J.N. Low, M.N. Moreno-Carretero // J.Coord.Chem. – 2001. – V. 53. – P. 317–327.
- Synthesis, Structure and Fluorescence of Two Novel Manganese (II) and Zinc(II) –1,3,5-benzene tricarboxylate Coordination Polymers: Extended 3D Supramolecular Architectures Stabilised by Hydrogen Bonding / A. Majumder, S. Shit, C.R. Choudhury et al. // Inorg. Chim. Acta. – 2005. – V. 358. – P. 3855–3864.
- Litvinenko A.S. Effect of spin-orbit coupling on the magnetic susceptibility of polynuclear complexes of 3d metals containing a  $\text{Co}^{2+}$  ion / A.S. Litvinenko, E.A. Mikhaleva, S.V. Kolotilov, V.V. Pavlishchuk // Theor. Exp. Chem. – 2011. – V. 46, N. 6. – P. 422–428.
- Topology control of porous coordination polymers by building block symmetry / R.A. Polunin, S.V. Kolotilov, M.A. Kiskin et al. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2010. – V. 32. – P. 5055–5057.
- Magneto-structural correlations in 2D and 3D extended structures of manganese(II)-malonate systems / T. K. Maji, S. Sain, G. Mostafaet al. // Inorg. Chem. – 2003. – V. 42, 709–716.

Надійшла до редколегії 04.07.14

В. Маханькова, канд. хим. наук,  
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЯ БИЯДЕРНОГО ПИВАЛАТНОГО КОМПЛЕКСА МАРГАНЦА(II) С 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ

Методом окислительного растворения металла был получен биядерный комплекс марганца(II) состава  $[\text{Mn}_2(\text{piv})_4(\text{phen})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , где *piv* – пивалат-анион  $(\text{CH}_3)_2\text{CCO}_2^-$ , *phen* – 1,10-фенантролин. Между атомами марганца в димере присутствует антиферомагнитное взаимодействие. Методом ЭПР спектроскопии было показано, что в растворе биядерные частицы являются нестабильными и диссоциируют с образованием мономерных фрагментов.

Ключевые слова: марганец, кристаллическое строение, ЭПР спектроскопия, магнитные свойства.

V. Makhankova, PhD.,  
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

### SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF DINUCLEAR PIVALATE MANGANESE(II) COMPLEX WITH 1,10-PHENANTHROLINE

*Dinuclear manganese(II) complex with formula  $[Mn_2(piv)_4(phen)_2] \cdot H_2O$ , where piv – pivalate  $(CH_3)_3CCO_2^-$ , phen – 1,10-phenanthroline was synthesized by the reaction of oxidative dissolution of metal. Weak antiferromagnetic interaction are present between two Mn centres in dimer. To estimate the energy order of this probable interaction, density-functional theory calculations were performed. Dimers are not stable in the solutions as it was demonstrated by EPR spectroscopy.*

*Key words: manganese, crystal structure, EPR spectroscopy, magnetic properties.*

УДК 544.723, 547.458

Т. Будняк, асп.,  
Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, Київ,  
Е. Яновська, канд. хім. наук, М. Іщенко, канд. хім. наук,  
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ,  
В. Тьортих, д-р хім. наук,  
Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, Київ

### АДСОРБЦІЯ ЙОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ХІТОЗАНОМ, ЗШИТИМ ГЛУТАРОВИМ АЛЬДЕГІДОМ

*Досліджено адсорбцію мікрокількостей катіонів Zn(II), Cu(II), Cd(II), Pb(II), Fe(III) та оксоаніонів V(V), Mo(VI), Cr(VI) з водних розчинів хітозановими кульками, попередньо зшитими глутаровим альдегідом. Оцінено сорбційну ємність отриманого адсорбенту щодо досліджуваних йонів при оптимальних рН середовища.*

*Ключові слова: хітозан, токсичні важкі метали, адсорбція, водопідготовка.*

**Вступ.** Протягом останніх років зростає занепокоєність щодо підвищення рівня антропогенного забруднення навколишнього середовища. Найбільшу небезпеку викликає неконтрольоване накопичення важких металів у водних об'єктах, оскільки ці токсиканти мають мутагенну дію та швидко знижують інтенсивність біохімічних процесів.

Багато робіт було присвячено пошуку та розробці ефективних та відносно недорогих адсорбентів для вилучення йонів важких металів із забруднених вод. Підвищений інтерес спостерігається до використання матеріалів біологічного походження, а саме відходів агропромислового виробництва та морепродуктів (водорості, гриби, кавові зерна, зелений чай, алое, ячмінь, пшениця, кукурудза, кокосова шкаралупа, рисова оболонка, панцирі ракоподібних тощо) [1, 2]. Деякі з цих матеріалів виявляють високу сорбційну здатність та, на відміну від синтетичних матеріалів, характеризуються такими важливими властивостями як біосумісність, нетоксичність, здатність до біодеградації, а також мають відносно невисоку собівартість та відновлюються у природі. Одним з таких сорбентів є хітозан, широко розповсюджений природний полісахарид. Завдяки високому вмісту функціональних аміно- та гідроксильних груп, хітозан є ефективним біоадсорбентом щодо деяких токсичних йонів, барвників та органічних забрудників [3–5]. Систематичне вивчення фізико-хімічних властивостей хітозану та його похідних дає перспективу створення нових ефективних сорбентів на їх основі. Разом із тим, є необхідність проведення систематичних досліджень особливостей адсорбції катіонів та оксоаніонів в залежності від хімічного складу і рН середовища з тим, щоб визначити оптимальні умови застосування та сорбційну ємність композитів на основі хітозану. У даній роботі досліджено адсорбційні властивості хітозанових кульок, поперечно зшитих біфункціональним реагентом, глутаровим альдегідом, щодо катіонів Zn(II), Cu(II), Cd(II), Pb(II), Fe(III) та оксоаніонів V(V), Mo(VI), Cr(VI) з водних розчинів.

**Експериментальна частина.** Хітозанові кульки були синтезовані шляхом поперечного зшивання полімеру глутаровим альдегідом. Для синтезу використовували: хітозан, Sigma Aldrich, N 417963, з молекулярною масою від 190000 до 370000 Да, ступенем деацетилювання – понад 75% та розчинністю 10 мг/мл; концент-

рований розчин аміаку та водний розчин глутарового альдегіду, Sigma Aldrich. Адсорбент готували за наступною методикою: 2,5 г хітозану розчиняли у 85 мл 2% ацетатної кислоти, розчин перемішували на магнітній мішалці та настоювали протягом двох діб. У концентрований розчин аміаку поступово вносили по 1 мл розчину хітозану. Потім, хітозанові кульки промивали багаторазовою декантацією дистильованою водою до нейтрального рН промивних вод. Отримані кульки поміщали у 12,5 мл 0,25% розчину глутарового альдегіду та перемішували при нагріванні до 50°C дві години. Така кількість глутарового альдегіду забезпечує зшивання 5% доступних аміногруп полімеру. Зшиті хітозанові кульки фільтрували, промивали дистильованою водою і сушили дві доби у сушильній шафі при температурі 50°C. Схему зшивання хітозану глутаровим альдегідом наведено на рис. 1.

ІЧ-спектри зразків вихідного хітозану та зшитого глутаровим альдегідом, реєстрували на ІЧ-спектрофотометрі з Фур'є-перетворенням (Thermo Nicolet Nexus FT-IR, США). Для цього зразки хітозану перетирали в агатовій ступці та спресовували з KBr, а хітозанові кульки після набухання у 2% розчині оцтової кислоти поміщали поміж скельця. Температуру деградації вихідного та модифікованого полімеру та вологість матеріалів визначали термогравіметричним методом на дериватографі марки Q-1500 фірми MOM (Угорщина) з комп'ютерною реєстрацією даних в області температур 15–1000°C. Швидкість нагрівання зразків складала 10 град/хв. Одночасно реєстрували криві ДТА, ТГ і ДТГ.

Дослідження адсорбційних властивостей одержаного композиту щодо катіонів Zn(II), Cu(II), Cd(II), Pb(II), Fe(III) та оксоаніонів V(V), Mo(VI), Cr(VI) проводили у статичному режимі при періодичному ручному перемішуванні. Для цього зразки синтезованого адсорбенту масою 0,05 г приводили в контакт з 25 мл розчинів різної концентрації солей обраних йонів: ZnCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> марки "ос. ч.", пригованими за рекомендаціями [6].

Фотометричні дослідження рівноважних розчинів здійснювали згідно з описаними в [7] методиками на спектрофотометрі СФ-46 (ЛОМО, Росія) з використанням квадратних кювет з довжиною оптичного шляху