

УДК 541.64 : 547.458.546.56

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДЕКСТРАНА
С ИОНАМИ МЕДИ

*B. Н. Толмачев, З. А. Луговая, И. К. Ищенко,
А. И. Валаханович, В. У. Заборонок*

Исследованы спектры и вязкость водных растворов декстрана, содержащих ионы меди в зависимости от pH среды. Спектрофотометрическим методом и методом равновесного диялизса исследована реакция образования высокомолекулярных комплексных соединений меди с декстраном. Рассчитаны соответствующие константы.

В настоящее время большое внимание уделяется исследованию комплексных соединений, образующихся при взаимодействии ионов металлов с макромолекулярными лигандами.

Декстрин, как известно, обладает способностью связывать в растворе многие ионы металлов. В зависимости от молекулярного веса декстрана, степени замещения гидроксильных групп в его молекуле и природы введенных функциональных групп образующиеся соединения обладают различными свойствами.

Данная работа посвящена исследованию взаимодействия декстрана с ионами меди в водных растворах.

Объектом изучения служил промышленный клинический декстрин, представляющий собой гомополисахарид, состоящий из глюкопиранозных единиц, соединенных на 93—94% 1,6-связями и на 7% 1,4-связями [1].

Методом дробного осаждения из исходного декстрана, средневязкостный молекулярный вес которого равен 56 000, были выделены фракции с молекулярным весом 25 000 и 43 000. Молекулярные веса определяли при $25 \pm 0,1^\circ$ вискозиметрически и рассчитывали по формуле $\eta = 9,66 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,5}$ [2].

Во всех изучаемых растворах концентрации ионов меди и декстрана были постоянными: меди (в виде раствора $CuSO_4 \cdot 5H_2O$) — $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, декстрана 1,62 г на 100 мл раствора. Ионную силу (0,1) создавали с помощью Na_2SO_4 . Для получения необходимых значений pH добавляли 0,1 или 1,0 н. NaOH. Измерение pH проводили с помощью стеклянного электрода. Спектрофотометрические измерения проводили на спектрофотометрах СФ-4А и ИКС-14А. Для измерения вязкости использовался вискозиметр Уббеледе.

Диялизационное равновесие [3] изучали в диялизаторе, состоящем из двух одинаковых камер, изготовленных из оргстекла. В одной камере находился раствор, содержащий полимерный лиганд, ионы меди и сульфат натрия, используемый в качестве индифферентного электролита. Во второй камере находился раствор Na_2SO_4 с той же концентрацией. В качестве полупроницаемой мембранны использовали целлофановую пленку, через которую свободно диффундировали ионы меди, не связанные с полимером. Растворы в диялизаторе для ускорения установления равновесия интенсивно перемешивали и выдерживали при 50° . Концентрацию свободных ионов меди в камере с раствором Na_2SO_4 определяли трилонометрически. Специальные опыты показали, что применяемая мембрана практически не адсорбирует ионы меди и декстран. Для контроля содержания в растворах декстрана был использован атроновый метод [4].

Как видно из рис. 1, исходные компоненты при $pH \sim 6$ поглощают незначительно. При увеличении pH появляются полосы поглощения в области 230—250 и 640—700 нм, причем их интенсивность изменяется. Можно пред-

положить, что в области рН 6,5–7,5 формируются координационные узлы, поглощающие при 230 нм. В интервале рН 7,5–11 наблюдается батохромное смещение этой полосы поглощения, а при дальнейшем повышении рН – ее гипсохромный сдвиг. Слабые полосы в видимой области ($\epsilon=40$), вероятно, обусловлены $d-d$ -переходами [5]. Интенсивные полосы в УФ-области ($\epsilon \approx 3000$) можно отнести к полосам переноса зарядов, в данном случае от макролиганда декстрана к иону меди.

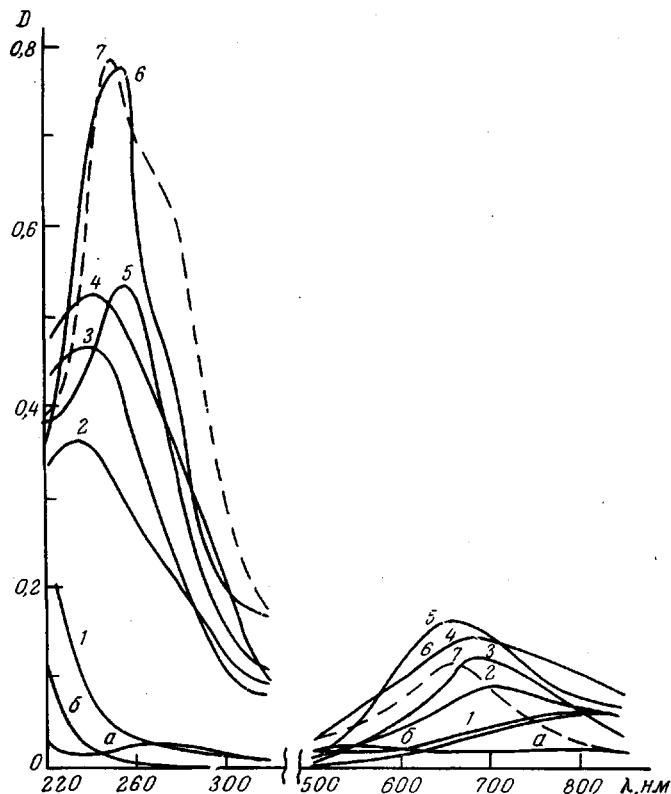


Рис. 1. Спектры поглощения декстран-медных комплексов при рН 5,9 (1); 7,0 (2); 9,2 (3); 10,7 (4); 11,2 (5); 12,7 (6) и 13 (7). Поглощение исходных растворов декстрина с $M=25\,000$ (а) и меди (б). Толщина слоя l в УФ-области – 0,05, в видимой – 1 см

Зависимость оптической плотности D от рН (рис. 2) свидетельствует о возможности ступенчатого комплексообразования в исследуемых растворах.

Измерения вязкости указанных растворов, содержащих и не содержащих ионы меди, показали, что до рН 8–9 их вязкость изменяется одинаково (а именно, возрастает). Это, по-видимому, объясняется тем, что молекулы декстрина, имеющие форму спиралей [6], частично выпрямляются. Как видно из табл. 1, при $\text{рН} > 8–9$ наблюдается уменьшение вязкости, что может быть отнесено за счет формирования декстран-медных комплексов различного состава.

Из табл. 1 видно также, что в использованных концентрационных условиях ионы меди оказываются полностью связанными при $\text{рН} \approx 11$ для всех трех образцов. Сопоставление этих данных с рис. 1 и 2 показывает, что в интервале рН 5–13 при связывании макромолекулами декстрина ионов меди происходит ступенчатое формирование координационных уз-

Таблица 1

Данные вязкостных и диялизных исследований

| $M \cdot 10^{-3}$ | pH | η_{ud} | Количество связанный меди $a \cdot 10^3$, моль/л |
|-------------------|------|-------------|--|
| 56 | 5,3 | 0,56 | 0 |
| | 7,2 | 0,64 | 0,45 |
| | 9,0 | 0,73 | 2,35 |
| | 9,7 | 0,69 | 3,90 |
| | 10,1 | 0,66 | 4,70 |
| | 10,6 | 0,62 | 4,95 |
| | 10,8 | 0,61 | 5,00 |
| 43 | 5,8 | 0,55 | 0 |
| | 6,3 | 0,56 | 0,30 |
| | 7,6 | 0,58 | 0,75 |
| | 8,6 | 0,65 | 3,70 |
| | 9,6 | 0,56 | 4,65 |
| | 11,2 | 0,52 | 5,00 |
| | | | |
| 25 | 5,9 | 0,52 | 0 |
| | 6,1 | 0,53 | 0,80 |
| | 7,9 | 0,55 | 2,25 |
| | 8,2 | 0,60 | 2,70 |
| | 9,2 | 0,54 | 4,05 |
| | 9,9 | 0,45 | 4,65 |
| | 10,7 | 0,37 | 4,75 |
| | 11,2 | 0,31 | 5,00 |

Таблица 2

Результаты определения констант комплексообразования

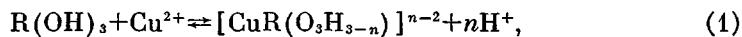
| $M \cdot 10^{-3}$ | pH | D при $\lambda=230 \text{ нм}$, $t=0,45 \text{ см}$ | $a \cdot 10^4$, моль/л | $K \cdot 10^{13}$ |
|-------------------|------|--|----------------------------|-------------------|
| 56 | 6,50 | 0,65 | 5,41 | 7,6 |
| | 6,65 | 1,10 | 9,26 | 14,0 |
| | 6,70 | 1,12 | 9,25 | 12,0 |
| | 6,80 | 1,26 | 10,50 | 13,3 |
| | 7,10 | 1,40 | 11,67 | 8,9 |
| | 7,25 | 1,46 | 12,47 | 9,4 |
| | 7,50 | 1,49 | 12,42 | 15,6 |
| 43 | 6,60 | 0,63 | 4,14 | 3,4 |
| | 6,80 | 0,82 | 6,41 | 2,7 |
| | 6,90 | 1,05 | 8,20 | 3,1 |
| | 7,10 | 1,22 | 9,53 | 2,0 |
| | 7,45 | 1,50 | 11,72 | 1,9 |
| | 7,80 | 1,58 | 12,34 | 2,0 |
| | | | | $11,5 \pm 2,7$ |
| 25 | 6,45 | 0,56 | 4,37 | 6,8 |
| | 6,65 | 0,88 | 6,87 | 6,2 |
| | 6,80 | 1,10 | 8,62 | 5,6 |
| | 7,00 | 1,33 | 10,39 | 5,0 |
| | 7,05 | 1,35 | 10,54 | 4,3 |
| | 7,25 | 1,47 | 11,48 | 3,5 |
| | 7,75 | 1,59 | 12,42 | 4,2 |
| | | | | $5,1 \pm 1,1$ |

лов, причем их перестройка начинается уже при pH 8. Учитывая то обстоятельство, что декстроза в щелочной среде может окисляться [7], эта перестройка может быть связана с образованием новых узлов с участием карбоксильных групп. Действительно, как показали наши исследования, ИК-спектры декстозы и его медных комплексов в щелочной среде содержат полосы поглощения групп COOH.

Учитывая эти обстоятельства, дальнейшее изучение процесса комплексообразования декстозы с ионами меди было проведено спектрофотометрическим методом в области pH 6—8. Декстроза в таких условиях не подвергается окислению. Кроме того, как указывалось раньше, на этом участке происходит формирование комплексов, поглощающих при $\lambda_{\max}=230 \text{ нм}$. Важно также отметить, что указанная область pH является интересной с практической точки зрения.

Константы комплексообразования рассчитывали по методу Куна [8]. Снятие спектров поглощения проводили в тех же условиях, как описано выше, однако концентрация меди в растворах была уменьшена до $1,25 \cdot 10^{-3}$ моль/л, что должно обеспечить полное ее связывание декстрозой (табл. 1). Концентрация декстозы сохранялась равной 1,62 г/дл, что соответствует 0,1 осново-моль/л.

Исходя из наших данных и данных, полученных при изучении медно-аммиачных комплексов декстозы [9], реакцию взаимодействия декстозы с ионами меди можно записать



где $R(OH)_3$ — звено декстозы.

Константа равновесия

$$K = \frac{[CuR(O_3H_{3-n})]^{n-2} [H^+]^n}{[Cu^{2+}] [R(OH)_3]} \quad (2)$$

Поскольку, по условиям опыта, $[R(OH)_3] \gg [Cu^{2+}]$, логарифмируя выражение (2), получим

$$\ln \frac{x}{1-x} = \text{const} + npH, \quad (3)$$

где x — относительное содержание комплекса, а n — число протонов, выделяющихся в результате реакции.

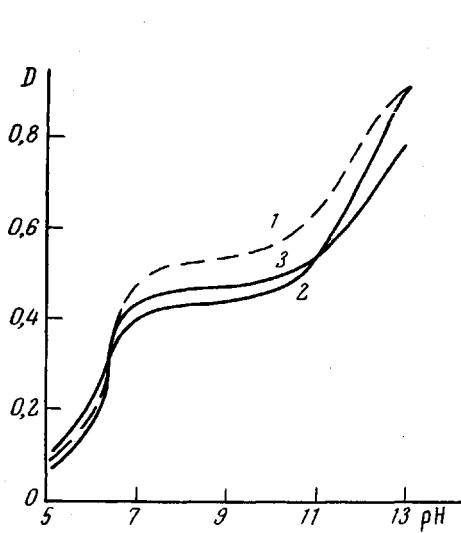


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость оптической плотности растворов от pH при $\lambda=230$ нм;
 $M \cdot 10^{-3}=56$ (1), 43 (2) и 25 (3)

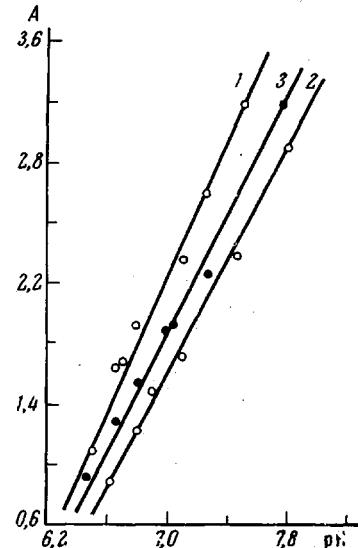


Рис. 3

Рис. 3. Определение n . По оси ординат отложены логарифмы отношения концентраций связанных ионов меди к произведению концентраций свободных ионов меди и общей концентрации декстрана $\lg c_x/(c_0 - c_x) c_R = A$

На рис. 3 представлены графики уравнения (3), из которых видно, что для всех исследованных нами образцов декстрана $n \approx 2$, т. е. при присоединении одного иона меди выделяются два протона, наиболее вероятно, из одного звена декстрана. В этом случае $Cu^{2+} : R(OH)_3 = 1 : 1$. Результаты расчета констант K приведены в табл. 2. Эти константы, как следует из уравнения (1), включают константы кислотной диссоциации гидроксильных групп декстрана. K практически не зависят от pH среды. Для нефракционированного образца ($M=56\,000$) эта константа несколько выше, чем для фракционированных образцов, но существенной зависимости K от молекулярного веса не наблюдается.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
12 X 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. В. Полушкина, Диссертация, 1968.
2. В. Я. Черняк, Т. В. Полушкина, Мед. пром-сть, 8, 39, 1961.
3. F. Karush, M. Sorenberg, J. Amer. Chem. Soc., 71, 1369, 1949.
4. T. A. Scott, E. H. Melin, Analyt. Chem., 25, 1656, 1953.
5. Дж. Льюис, Р. Уилкинсон. Современная химия координационных соединений, Изд-во иностр. лит., 1963.
6. K. Zakrewsky, J. Krysiak, K. Murawsky, Z. May, J. Malec, Acta biochim. polon., 1, 27, 1954.
7. J. Bremner, J. S. G. Cox, G. F. Moss, Carbohydrate Res., 11, 77, 1969.
8. W. Kuhn, J. Toth, Z. Naturforsch., A18, 112, 1963.
9. T. A. Scott, N. N. Hellman, F. R. Senti, J. Amer. Chem. Soc., 79, 1178, 1957.