

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. B. Dickey, H. W. Coover, Пат. США, 2559854, 1951, Chem. Abstrs, 45, 8810, 1951; Пат. США, 2790823; 1957, Chem. Abstrs, 51, 143208, 1957.
2. В. В. Шмидт, Химия и технол. полимеров, 1966, № 8, 106.
3. Т. Н. Тимофеева, Л. Н. Машляковский, Б. И. Ионин, Ж. общ. химии, 39, 1048, 1969.
4. Л. Н. Машляковский, Б. И. Ионин, И. С. Охрименко, А. А. Петров, Ж. общ. химии, 38, 2424, 1968.
5. А. Н. Пудовик, И. М. Аладжева, Ж. общ. химии, 33, 708, 1963.
6. А. И. Езрилев, Э. А. Брохина, Е. С. Роскин, Высокомолек. соед., A11, 1670, 1969.
7. Б. Я. Тейтельbaum, М. П. Дианов, Высокомолек. соед., 3, 594, 1961.
8. Л. Н. Машляковский, Б. И. Ионин, И. С. Охрименко, А. А. Петров, Ж. общ. химии, 37, 1307, 1967.
9. С. В. Шулындина, В. Ш. Гурская, М. К. Ильина, В. А. Быльев, Э. Ф. Губанов, Б. Е. Иванов, Высокомолек. соед., A16, 992, 1974.
10. К. А. Макаров, Л. Н. Машляковский, С. Д. Шенков, А. Ф. Николаев, И. С. Охрименко, Высокомолек. соед., B13, 675, 1971.
11. R. Fujio, H. Sato, T. Tsuruta, J. Chem. Soc. Japan., Industr. Chem. Sec., 69, 2315, 1966.
12. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971.
13. Р. Р. Шагидуллин, А. В. Чернова, Э. А. Ишмаева, А. Н. Пудовик, Докл. АН ССР, 173, 135, 1967.
14. R. A. Wessling, F. Z. Dicken, S. R. Kurowsky, D. S. Gibbs, J. Appl. Polymer Sci., Appl. Polymer Symp., 1974, № 24, 83.

УДК 541.64:547.458.322

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДЕКСТРАНА С ИОНАМИ МЕДИ, КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ В РАСТВОРЕ

**В. Н. Толмачев, З. А. Луговая, Т. М. Мартirosyan,  
В. У. Заборонок, А. И. Валаханович**

За последние годы опубликовано большое число патентов по получению различных препаратов декстрана. Однако изучение их свойств ограничивается рамками прикладного характера. Свойства комплексов декстрана с ионами металлов изучены недостаточно.

Ранее нами было показано, что гомополисахарид декстран обладает способностью связывать ионы меди [1]. Целью настоящей работы является изучение процесса взаимодействия декстрана с ионами Cu, Ni и Co в водных растворах в зависимости от pH среды.

Исследовали отечественный клинический декстрран с  $M=56\,000 \pm 15\,000$ . Связывание декстраном ионов меди, кобальта и никеля (в виде сернокислых солей) в щелочной среде подтверждается следующим: растворы, содержащие декстран в количестве  $0,0162 \text{ г}/\text{мл}$  ( $2,9 \cdot 10^{-4} \text{ моль}/\text{л}$ ) и ионы меди —  $5 \cdot 10^{-3} \text{ г-ион}/\text{л}$  или ионы никеля и кобальта —  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ г-ион}/\text{л}$ , при возрастании pH от 5 до 12 (при определенной последовательности слияния исходных растворов) остаются прозрачными и приобретают специфическую окраску. При этом pH раствора значительно снижается (дрH 2). В растворах без полимера в этих условиях наблюдается выпадение гидроокисей.

Доказательством процесса комплексообразования с участием декстрана служат изменения спектра поглощения последнего в присутствии изучаемых ионов металлов по мере повышения pH. Спектрофотометрические измерения растворов (концентрация их приведена выше) проводили на спектрофотометре СФ-4 в области 200—300 н.м. Ионная сила, равная 0,1, создавалась  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , а необходимые значения pH — 0,1 н. раствором NaOH. На рис. 1, a приведены полученные кривые поглощения. Оптическая плотность растворов декстрана с увеличением pH растет незначительно ( $\lambda_{\max} =$

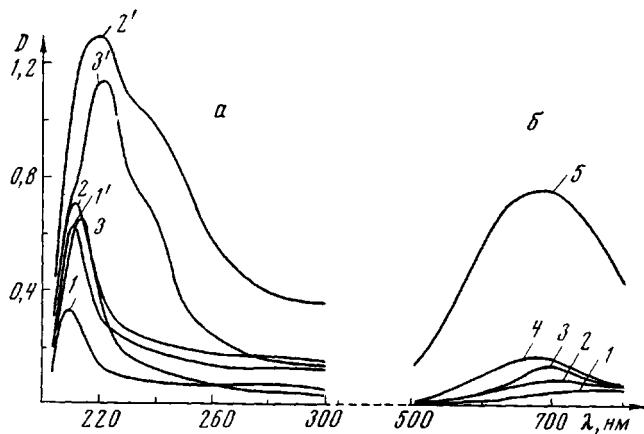


Рис. 1. УФ-спектры растворов:

*a* — декстрана, рН 6,7 (1) и 11,4 (1'); декстрана с кобальтом, рН 5,2 (2) и 11,4 (2'); декстрана с никелем, рН 5,2 (3) и 11,6 (3'); *б* — декстрана с медью при  $c_{\text{Cu}} = 5 \cdot 10^{-3}$  г-ион/л (1—4) и  $c_{\text{Cu}} = 21,5 \cdot 10^{-3}$  г-ион/л (5) и рН 5,9 (1), 7,0 (2), 9,2 (3), 11,2 (4) и 11,7 (5)

=210 нм). В присутствии ионов никеля максимум поглощения смещается, полоса расширяется и лежит в интервале 212–220 нм. Для декстран-ко-бальтовых растворов наблюдаются те же закономерности. Изменения в спектрах поглощения более заметны при рН 11–12. Наблюдаемые полосы поглощения комплексов, по-видимому, можно рассматривать как деформированную полосу поглощения макролиганда (декстрана).

Для определения количества ионов металла, непосредственно связанных полимером, был использован метод диализационного равновесия [2]. Диализ проводили при температуре 50° в течение 20–22 час. Проверка показала, что используемая целлофановая мембрана не пропускала полимер и практически не адсорбировала ионы металлов. Изучение диализационного равновесия проводили в тех же концентрационных условиях, что и в случае спектрофотометрии. Из рис. 2 видно, что до рН 10 декстран связывает ~20% ионов Ni и Co, в то время как ионы меди в этих условиях уже полностью связаны. Основная часть ионов Ni и Co связывается в узком диапазоне рН (10–11,5). Метод диализационного равновесия дал возможность рассчитать среднее число ионов металла  $\bar{\Phi}$ , связанных каждой макромолекулой декстрана [3]. Как видно, из таблицы, клинический декстран способен полностью связать в растворе до  $5 \cdot 10^{-3}$  г-ион Cu/л и  $1,5 \cdot 10^{-3}$  г-ион/л  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ . Однако декстран такой молекулярной массы может связать большее количество ионов металла. Так, опыты показали, что, сохраняя прежнюю концентрацию декстрана и поддерживая рН (11–12), удается ввести  $21,5 \cdot 10^{-3}$  г-ион/л  $\text{Cu}^{2+}$  и  $(9,2-9,4) \cdot 10^{-3}$  г-ион/л  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ . При дальнейшем увеличении концентрации вводимых солей металлов выпадают осадки. В области рН (12–13) осадки появлялись даже при введении солей металлов в той концентрации, которая использовалась при диализе.

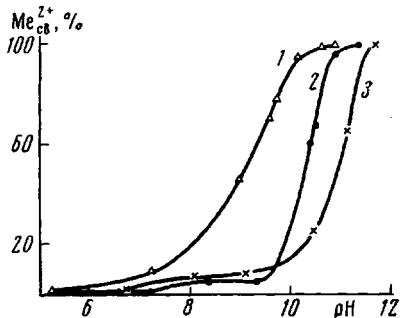


Рис. 2. Зависимость количества связанных ионов металлов от рН для растворов декстрана с медью (1), никелем (2) и кобальтом (3)

**Данные по исследованию дialisационного равновесия**

Ион	pH	Содержание связанного металла, $\text{a} \cdot 10^3 \text{ г-ион/л}$	$\bar{\Phi}$	Ион	pH	Содержание связанного металла, $\text{a} \cdot 10^3 \text{ г-ион/л}$	$\bar{\Phi}$
$\text{Cu}^{2+}$	5,3	0	0	$\text{Ni}^{2+}$	5,2	0	0
	7,2	0,45	1,55		6,7	0,03	0,09
	9,0	2,35	8,1		7,7	0,13	0,45
	10,1	4,70	16,2		8,1	0,11	0,38
	10,6	4,95	17,1		9,1	0,17	0,58
	11,2	5,00	17,2		10,5	0,41	1,41
	11,7	21,5	73,4		11,1	0,75	2,58
$\text{Co}^{2+}$	5,2	0	0		11,4	1,50	5,17
	7,2	0,02	0,07		11,7	1,50	5,17
	9,6	0,09	0,31				
	10,4	0,94	3,24				
	10,5	1,03	3,55				
	11,0	1,50	5,17				
	11,4	1,50	5,17				

Доказательством наличия процесса комплексообразования декстрана являются изменения в спектрах поглощения декстран-медных растворов в видимой области (рис. 1, б). Наблюдаемые полосы поглощения можно отнести к типу  $d-d$ -переходов.

Таким образом, как показывают опыты, клинический декстрин способен связывать ионы меди, никеля и кобальта в водорастворимые комплексы, что представляет интерес для проблемы использования этих металлов в качестве микроэлементов. При изучении процесса связывания установлено, что до pH 11–12 существует равновесие между связанными и не связанными ионами металлов. Область pH 11–12 наиболее благоприятна для проявления комплексующей способности декстрана.

Харьковский государственный  
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию  
23 XII 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Толмачев, В. И. Гниденко, З. А. Луговая, Н. Ф. Бабченко, Л. А. Ломако, И. К. Ищенко, Тезисы 15-й Международной конференции по координационной химии, «Наука», 1973, стр. 119.
2. F. Karush, M. Sonenberg, J. Amer. Chem. Soc., 71, 1369, 1949.
3. Ч. Тенфорд, Физическая химия полимеров, Госхимиздат, 1961, стр. 596.

УДК 541.64:543.953:546.58

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ФЕНОЛОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ КОМПЛЕКСОВ СРЕДНИХ СОЛЕЙ ДВУХВАЛЕНТНОЙ МЕДИ

**Б. М. Хлебников, Б. И. Юдин**

Окислительной поликонденсацией фенолов получают полифениленовые эфиры — термостойкие полимеры, обладающие ценными свойствами. Наиболее известный представитель класса полифениленовых эфиров — полифениленоксид, нашедший применение как теплостойкий диэлектрик и конструкционный материал.

Катализаторами окислительной поликонденсации фенолов обычно служат аминные комплексы солей меди. Наиболее полно изучена окислительная поликонденсация фенолов в присутствии каталитической системы хлористая медь — амин [1–5].