

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДЕКСТРАНА С ИОНАМИ НЕКОТОРЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

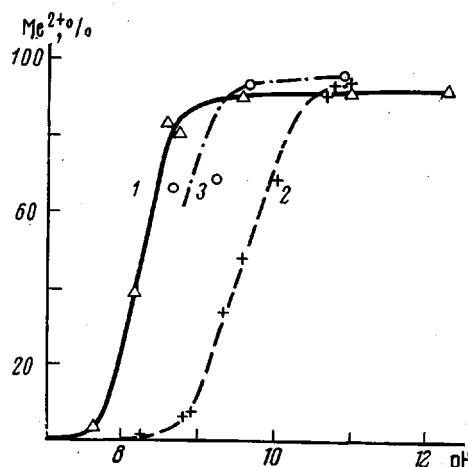
B. N. Толмачев, З. А. Луговая

Полисахарид декстран способен связывать ионы металлов в водорастворимые соединения, которые находят широкое применение в медицине, ветеринарии и других областях народного хозяйства. Однако физико-химические свойства таких соединений изучены мало.

Нами было показано [1,2], что клинический декстрин — полиглюкин взаимодействует с ионами Cu^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} с образованием макромолекулярных комплексов. Комплексообразование идет ступенчато и зависит от молекулярной массы полимера и pH среды. В настоящей работе изучены процессы связывания полиглюкином ($M = 55 \cdot 10^3$) ионов Zn^{2+} , Mn^{2+} и реополиглюкином ($M = 36 \cdot 10^3$) ионов Cu^{2+} в водном растворе при изменении pH от 5 до 12.

Исследуемые растворы готовили сливанием в строго определенной последовательности соответствующих количеств растворов полисахарида, едкого натра, сульфата натрия и сульфата металла. Концентрация полимеров во всех изучаемых растворах была постоянной ($1,62 \text{ г}/100 \text{ мл}$), а концентрации ионов металлов были подобраны так, чтобы растворы оставались прозрачными в изучаемом диапазоне pH: для меди — $3,4 \cdot 10^{-3}$, цинка — $1,45 \cdot 10^{-3}$ и для марганца — $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль}/\text{л}$. Концентрацию ионов металлов определяли трилонометрически, декстрана — поляриметрически. Необходимое значение pH создавали раствором NaOH, измерения проводили с помощью стеклянного электрода; ионная сила растворов равна 0,1.

Связывание полиглюкином ионов Zn^{2+} и Mn^{2+} сопровождается подкислением изучаемых растворов и изменением цвета декстран-марганцевых растворов по мере роста pH.



Зависимость количества связанного металла от pH:

1 — полиглюкин-цинковые; 2 — полиглюкин-марганцевые и 3 — реополиглюкин-мединые растворы

Наличие процесса взаимодействия подтверждается тем, что в отсутствие полимера в растворах выпадали гидроокиси соответствующих металлов. Проверка устойчивости исследуемых растворов во времени (существенные изменения наблюдались в течение первых суток) показали, что при выбранных концентрациях металлов в декстран-цинковых растворах в области pH 7,0—8,5 выпадал белый хлопьевидный осадок, в декстран-марганцевых растворах при pH > 11 наблюдалось помутнение с выпадением гуммиобразного осадка, содержащего марганец и полиглюкин. По-видимому, это объясняется образованием сетчатых координационных связей.

Опыты показали, что реополиглюкин хуже связывает ионы меди, чем полиглюкин. Если в области pH 7,5—12 полиглюкин удерживает в растворе приблизительно $5 \cdot 10^{-3} \text{ моль}/\text{л}$ Cu^{2+} , то реополиглюкин — $3 \cdot 10^{-3} \text{ моль}/\text{л}$. При стоянии устойчивость растворов сохранялась в области pH 9—11, в остальных растворах выпадали осадки. Природа осадка различна. До pH 9 в реополиглюкин-мединых растворах наряду со связыванием ионов меди декстраном отмечали образование голубовато-зеленых осадков гидроокиси меди. При pH > 11 проявлялись восстановляющие свой-

ства реополиглюкина, в связи с чем в растворах выпадал желто-красный осадок восстановленной меди.

Количество связанных и свободных ионов металла определяли, как и ранее, методом диализационного равновесия. Используемая целлофановая мембрана практически не адсорбировала полимер и изучаемые ионы. Полученные данные представлены в таблице и на рисунке, из которых видно, что цинк связывается в области pH 7,5—9,5, а марганец 8,5—10,5. Диализационное изучение реополиглюкин-медных растворов удалось провести только в области pH 8,5—11,0, так как в остальных растворах выпадали осадки.

Данные по исследованию диализационного равновесия

pH	Количество связанных $Me^{2+} \cdot 10^3$, моль/л	\bar{v}
П о л и г л ю к и н — Mn^{2+}		
6,3	—	—
8,3	0,10	0,3
8,9	0,35	3,3
9,3	3,60	12,4
9,6	5,20	18,1
10,0	8,20	28,3
10,9	9,30	32,1
П о л и г л ю к и н — Zn^{2+}		
6,1	—	—
7,1	0,08	0,3
7,6	0,16	0,6
8,1	0,70	2,4
8,6	1,24	4,3
9,5	1,18	4,1
10,9	1,34	4,6
11,6	1,42	4,9
Р е о п о л и г л ю к и н — Cu^{2+}		
6,0	0,05	0,1
8,6	3,79	8,4
9,2	4,06	9,0
9,6	3,94	8,8
10,6	4,18	9,3

В таблице приведены рассчитанные средние числа связанных ионов металлов \bar{v} каждой макромолекулой декстриана [3]. Опыты показали, что методом попеременного введения соли металла и щелочи (концентрация декстриана и pH должны при этом сохраняться постоянными) удается ввести большее количество ионов металлов до момента выпадения осадка: $7,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л Zn^{2+} (pH 11—12) и $12,8 \cdot 10^{-2}$ моль/л Mn^{2+} (pH 10—11).

На основании рассчитанных значений \bar{v} и найденных предельных концентраций ионов Zn^{2+} , Mn^{2+} , а также Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} [1, 2] можно составить ряд сродства указанных ионов к полиглюкину: $Zn < Ni \leqslant Co < Cu < Mn$.

Харьковский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
13 I 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Толмачев, З. А. Луговая, И. К. Ищенко, А. И. Валаханович, В. У. Заборонок, Высокомолек. соед., А17, 419, 1975.
2. В. Н. Толмачев, З. А. Луговая, Т. М. Мартиросян, В. У. Заборонок, А. И. Валаханович, Высокомолек. соед., Б17, 756, 1975.
3. Ч. Тенфорд, Физическая химия полимеров, «Химия», 1965, стр. 596.