

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1981

УДК 541.64 : 535.547 : 458.68

## ИЗУЧЕНИЕ ОПТИЧЕСКОГО ВРАЩЕНИЯ РАСТВОРОВ ДЕКСТРАНА, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ МЕТАЛЛОВ

*Луговая З. А., Толмачев В. Н., Ильинко И. Б.*

Изучена оптическая активность водных растворов декстрана и его комплексов с ионами  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  в спектральном диапазоне 300–600 нм в зависимости от pH среды. Исследования показали, что конформация макромолекул декстрана не меняется при комплексообразовании, в котором участвуют гидроксильные группы, находящиеся у второго и третьего углеродных атомов мономерных звеньев декстрана. Оптическая активность мономерных звеньев не зависит от природы присоединенного иона металла.

Известно, что декстрин способен связывать ионы металлов в водных растворах в макромолекулярные комплексы [1]. Комплексообразующая способность его невелика и зависит от геометрии мономерных звеньев и макромолекул в целом. В водных растворах макромолекулы декстрана представляют собой в зависимости от условий либо спиральные структуры, либо беспорядочно свернутые цепи, причем переход в стержнеобразное состояние наблюдается для макромолекул с молекулярной массой меньше 2000 [2–4]. Наиболее вероятной конформацией ангидроглюкопиранозных звеньев является конформация C 1 [5, 6].

Декстрин – оптически активный правоворотящий полисахарид ( $[\alpha]_D \approx -200^\circ$ ), оптическая активность его растворов существенно зависит от конформации макромолекул, вида растворителя, присутствия электролитов и т. п.

В глюкопиранозах с мономерными звеньями в конформации C 1, как показал Ривз [7], в комплексообразовании с медноаммиачными ионами могут принимать участие гидроксильные группы, находящиеся при втором и третьем или третьем и четвертом углеродных атомах мономерных звеньев. В первом случае формируются левовращающие комплексы, у которых молекулярно-вращательный сдвиг  $\Delta[m]$  (разность углов вращения мономерного звена в присутствии металла и без него) равен  $-200^\circ$ . Во втором случае формируются правоворотящие комплексы с  $\Delta[m]=210^\circ$ . Если реализуются в равных количествах оба вида комплексов, то молекулярно-вращательный сдвиг равен  $-25^\circ$ .

Декстрин в медноаммиачном растворе связывает ионы меди преимущественно гидроксильными группами, находящимися при втором и третьем углеродных атомах мономерных звеньев, так как  $\Delta[m]=-99,00^\circ$  [5]. Авторы объясняют это тем, что из-за пространственных затруднений мономерных звеньев в положении 6, преимущественно формируются левовращающие комплексы. Было также показано [8], что изменение углов оптического вращения зависит от прочности образующейся координационной связи, если отсутствует эффект Коттона. Так, декстрин образует прочные комплексы с медью и слабые с кадмием.

Таким образом, по величине и знаку молекулярно-вращательного сдвига  $\Delta[m]$  можно судить о местах связывания ионов металлов, о строении и устойчивости полисахаридных комплексов.

Целью наших исследований являлось изучение вращательной способности декстрана и его комплексов с ионами  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  в водных растворах в зависимости от pH среды. Исследовали отечественный клинический декстрран (полиглюкин) с молекулярной массой  $(55 \pm 15) \cdot 10^3$ . Основная макромолекулярная цепь его на 93–94% состоит из глюкопиранозных единиц, соединенных  $\alpha$ -1,6 связями, 6–7% приходится на боковые ответвления, содержащие те же глюкопиранозные единицы.

Растворы декстрана, содержащие ионы металлов,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (для создания ионной силы  $\mu=0,1$ ) и едкий натр готовили как описано раньше [9]. Концентрацию металлов определяли трилонометрически, pH измеряли с помощью стеклянного электрода. Изучение оптического вращения проводили на спектрополяриметре СПУ-М в спектральном диапазоне 300–600 нм, используя пятисанитметровую поляриметрическую трубку. На круговом поляриметре СМ измеряли углы вращения с натриевой и ртутной лампой в десятисантиметровой трубке, используя такой же светофильтр, как и в работе [5]. По полученным данным рассчитывали удельное  $[\alpha]$ , молекулярное  $[M]$  вращение и вращение, приходящееся на одно звено полимера  $[m]$  [10]. Молекулярно-вращательный сдвиг  $\Delta[m]$  определялся как разность между величинами  $[m]$  растворов декстрана с металлом и без металла.

Предварительно были изучены кривые дисперсии оптического вращения растворов декстрана. На рис. 1 представлены эти кривые, построенные в координатах  $\lambda^2[\alpha] - [\alpha]$ . Как видно, характер их не зависит от наличия электролитов в растворе декстрана и имеет линейный вид. Это свидетельствует о том, что не происходит изменение конформации макромолекул [2].

Поляриметрические измерения, проведенные при фиксированных длинах волн, показали, что в данных концентрационных условиях оптическое вращение растворов декстрана не зависит от pH-среды. Таким образом, можно прийти к выводу, что конформация макромолекул декстрана в присутствии электролита и при разных значениях pH существенно не изменяется. Это дает основание относить наблюдаемые изменения оптической активности декстрана в присутствии ионов переходных металлов за счет комплексообразования.

В исследованном спектральном диапазоне была изучена дисперсия оптического вращения растворов, содержащих декстрран ( $1,62 \text{ г}/100 \text{ мл}$ ) и малые количества ионов указанных металлов. Получены плавные кривые дисперсии оптического вращения, имеющие нормальный характер. В слабокислой среде ( $\text{pH} \approx 5$ ), где отсутствует комплексообразование [1], кривые получены во всем интервале длин волн от 300 до 600 нм. В щелочной среде ( $\text{pH} 10–12$ ), где ионы металлов связываются декстраном, эти кривые в УФ-области полностью снять не удалось, вероятно, из-за близости полос поглощения комплексов. На рис. 2 для примера приведены типичные кривые дисперсии оптического вращения декстрана в присутствии ионов меди. Видно, что они при различных значениях pH мало отличаются друг от друга. Отсутствие различий можно объяснить тем, что в диапазоне pH 5–12, как показали наши дипиализные данные [1], декстрран в концентрации  $1,62 \text{ г}/100 \text{ мл}$  способен связать настолько малое количество ионов металлов (например, из  $\sim 340$  глюкопиранозных единиц в декстрран-мединых растворах связано только 17, а с  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  только 5), что метод оптической активности в этих условиях оказывается малочувствительным.

При увеличении концентрации ионов меди вдвое в щелочном растворе в области 500–400 нм отмечается отрицательный молекулярно-вращательный сдвиг  $\Delta[m]$ , абсолютная величина которого закономерно возрастает с уменьшением длины волны (табл. 1). Это свидетельствует о большей степени связывания декстраном ионов меди, что фиксируется методом оптического вращения.

При увеличении концентрации полимера и ионов меди получается четкая зависимость величин  $\Delta[m]$  от pH (табл. 2). Как видно, молекулярно-

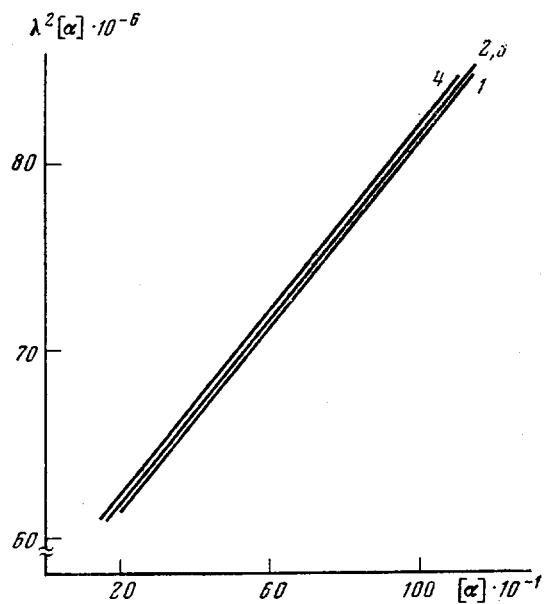


Рис. 1. Данные по оптическому вращению растворов декстрана:  
 1 — декстрон (рН 5,4), 2 — декстрон+ $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (рН 6,0), 3 — декстрон+ $\text{NaOH}$  (рН 10,0), 4 — декстрон+ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ + $\text{NaOH}$  (рН 10,1)

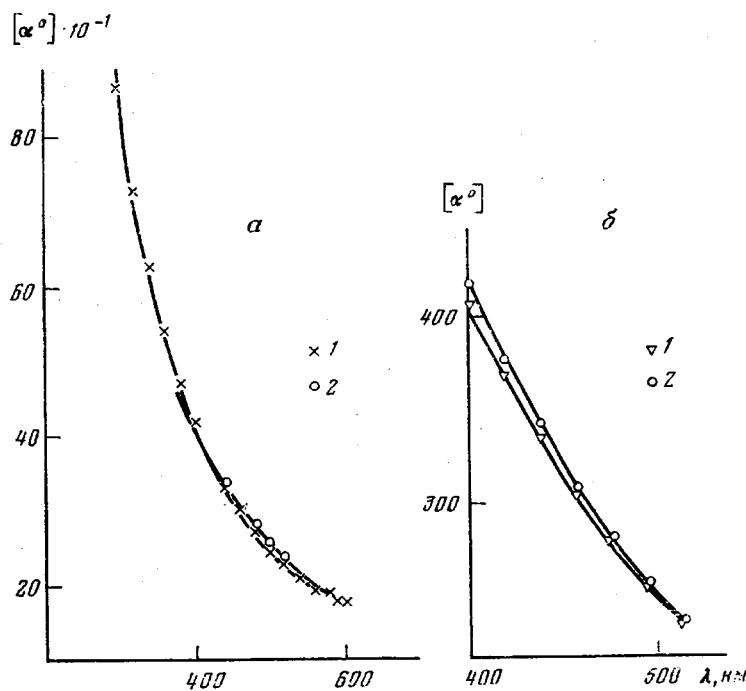


Рис. 2. Кривые дисперсии оптического вращения растворов декстрана, содержащих ионы меди:  
 а:  $[\text{Cu}^{++}] = 5 \cdot 10^{-3}$  з-ион/ $\text{M}$ ; рН 5,9 (1) и 10,8 (2); б:  $[\text{Cu}^{++}] = 1,0 \cdot 10^{-2}$  (1) и  $5 \cdot 10^{-3}$  з-ион/ $\text{M}$  (2);  
 рН 10,8

вращательные сдвиги отрицательны и их абсолютные значения растут с усилением процесса комплексообразования по мере роста pH.

Представляло интерес выяснить влияние природы ионов металлов на оптическую активность звеньев макромолекул декстрана, образующих координационные связи, поскольку эти ионы могут выступать как новые асимметрические центры и оказывать влияние на абсолютную конфигура-

Таблица 1

**Зависимость оптического вращения  
декстран-мединых комплексов  
от длины волны при pH 10,8**  
(Концентрация декстрана  
1,62 г/100 мл; концентрация меди  
1,0·10<sup>-2</sup> г-ион/л)

$\lambda, \text{ нм}$	$\alpha^\circ$	$[\alpha]^\circ$	$-\Delta[m^\circ]$
500	2,09	258,0	0,2
480	2,28	281,0	5,9
460	2,47	304,0	7,5
440	2,70	333,7	12,8
420	2,97	366,8	17,6
400	3,28	404,9	21,8

Таблица 2

**Зависимость оптического вращения  
декстран-мединых растворов от pH-среды  
при  $\lambda=436 \text{ нм}$**   
(Концентрация декстрана 5 г/100 мл;  
концентрация меди 1,5·10<sup>-2</sup> г-ион/л)

pH	$\alpha^\circ$	$[\alpha]^\circ$	$-\Delta[m^\circ]$
7,80	16,5±0,3	330±7	44±15
8,05	16,3±0,3	324±7	53±15
9,55	15,4±0,3	308±7	79±16
9,95	14,9±0,2	298±5	96±13

Таблица 3

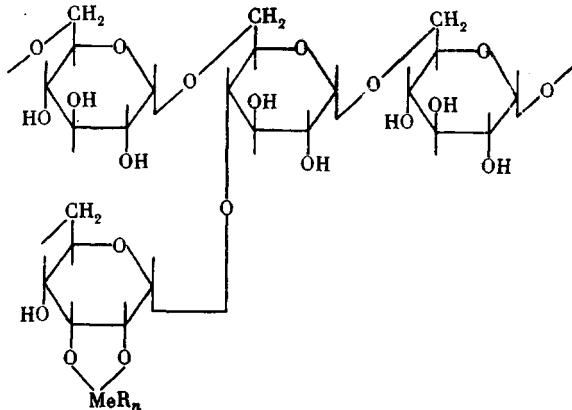
**Результаты поляриметрических измерений оптической активности  
комплексов декстрана с различными ионами металлов при  $\lambda=436 \text{ нм}$**   
(Концентрация декстрана 5 г/100 мл; концентрация металлов  
5,0·10<sup>-3</sup> г-ион/л)

Me <sup>2+</sup>	pH	$\alpha^\circ$	$[\alpha]^\circ$	$-\Delta[m]$
Cu	4,8	17,7±0,2	354±3	42±9
	10,6	16,55±0,03	331±1	
Zn	4,7	17,8±0,3	356±7	37±13
	10,8	16,7±0,2	334±5	
Co	4,7	17,7±0,2	354±5	42±8
	10,8	16,55±0,1	331±2	
Ni	5,0	17,8±0,1	356±2	44±7
	10,7	16,5±0,1	330±1	

цию и на конформацию оптически активного лиганда. С этой целью на поляриметре были измерены углы вращений  $\alpha$  растворов, содержащих одно и то же количество полимера, а также ионов различных металлов. Измерения проводили при условиях, когда процесс комплексообразования либо не имеет места (pH 5), либо когда он практически полностью завершен (pH≈11), в связи с чем концентрация связанных звеньев декстрана может считаться одинаковой для всех ионов металлов [1]. Результаты измерений представлены в табл. 3, из которой видно, что в пределах погрешностей опыта, значения молекулярно-вращательных сдвигов для различных ионов металлов одинаковы по величине и по знаку. Это дает основание предполагать, что структура координационного узла не зависит от природы присоединенного иона металла.

Таким образом, рассмотренные в данной статье результаты исследования показали, что конформация макромолекул декстрана не изменяется при изменении pH и прибавлении в раствор сульфата натрия. При комплексообразовании в присутствии ионов металлов наблюдали отрицательные молекулярно-вращательные сдвиги для всех металлов. Это свидетельствует

о том, что в образовании координационных связей участвуют гидроксильные группы у второго и третьего углеродных атомов звеньев декстрана. Как известно из литературы [11], макромолекулы декстрана имеют боковые ответвления, соединенные с основной макромолекулярной цепью  $\alpha$ -1,4 глюкозидными связями. Вероятно, что в реакциях комплексообразования принимают участие эти немногочисленные и стерически более доступные мономерные звенья.



Харьковский государственный  
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию  
17 XII 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Толмачев, З. А. Луговая, Высокомолек. соед., **B18**, 548, 1976.
2. H. Nadziakiewicz, Polymery, **13**, 553, 1968.
3. K. Zakrzewski, J. Krysiak, K. Murawski, Z. May, J. Malek, Acta biochim. polon., **1**, 27, 1954.
4. G. Kunihiko, Makromolek. Chem., **148**, 229, 1971.
5. T. A. Scott, N. N. Hellman, F. R. Senti, J. Amer. Chem. Soc., **79**, 1178, 1957.
6. Р. Г. Жбанков, С. П. Фирсов, Н. А. Асланов, Ж. прикл. спектроскопии, **24**, 158, 1976.
7. R. E. Reeves, J. Amer. Chem. Soc., **71**, 212, 215, 1949.
8. H. Vink, Makromolek. Chem., **76**, 66, 1964.
9. З. А. Луговая, В. Н. Толмачев, В. И. Найден, А. И. Валаханович, Р. В. Зарецкая, Хим.-фарм. ж., **10**, 111, 1976.
10. К. Джерасси, Дисперсия оптического вращения, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 397.
11. Т. В. Полушкина, Докторская диссертация, Москва, АМН СССР, 1968.

---

#### STUDY OF THE OPTICAL ROTATION OF DEXTRANE SOLUTIONS CONTAINING METALS IONS

*Lugovaya Z. A., Tolmachev V. N., Il'enko I. B.*

#### Summary

The optical activity of aqueous solutions of dextrane and its complexes with  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  depending on pH of a medium has been studied in spectral range 300-600 nm. The invariance of the conformation of dextrane macromolecules during the formation of complexes with participation of hydroxyls of second and third carbon atoms of dextrane monomer units is shown. The optical activity of monomer units does not depend on the nature of metal ion.