

УДК 541(49+64) : 547

**ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ  
КАРБОКСИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА ДЕКСТРАНА С ИОНАМИ  
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В РАСТВОРЕ**

***Шевченко Л. И., Луговая З. А., Толмачев В. Н.***

Методом потенциометрического титрования изучены комплексообразующие свойства карбоксиметилдекстрана с ионами  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  в зависимости от их концентрации и ионной силы раствора. Рассчитаны константы комплексообразования и показано, что устойчивость комплексов меняется в ряду  $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} \approx \text{Co}^{2+}$ .

Карбоксиметиловый эфир декстрана (КМД) в водных растворах образует с ионами переходных металлов комплексные соединения. Способы получения и применения таких комплексов описаны в работах [1–4], однако их физико-химические свойства и устойчивость в растворах не изучались.

Цель настоящей работы – изучение реакций образования комплексных соединений КМД с ионами  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и расчет констант их устойчивости.

Использовали две партии КМД (степень замещения составляла 0,25–0,32 COOH-группы на одну глюкопиранозную единицу), отличающихся по способу получения. КМД-1 получали из реополиглюкина ( $M_w = 39\,000 \pm 10\,000$ ) по методу, описанному в работе [5]. Полученный продукт в большинстве случаев ограниченно растворялся в воде, причем доля нерастворимой части увеличивалась при хранении. Для получения хорошо растворимого КМД-2, устойчивого к хранению, вещество сушили в вакууме не в кислотной форме, как указано в работе [5], а в виде натриевой соли. Для получения кислотной формы КМД раствор его соли непосредственно перед употреблением пропускали через катионит КУ-2.

Специфическое поведение КМД-1, вероятно, связано с получением, в зависимости от условий, различных аморфных или кристаллических модификаций КМД, как это было отмечено для исходного декстрана [6].

В связи с наличием между полярными группами в КМД сильных водородных связей возможно образование в растворах компактных макромолекул и их ассоциатов, что снижает растворимость и затрудняет доступность карбоксильных групп для кислотно-основных взаимодействий. Обнаружено, что введение в раствор небольших концентраций солей, используемых для создания ионной силы, приводит к повышению растворимости КМД-1. Это связано со стабилизирующим действием этих солей на КМД-1, как для молекул белков [7]. При этом увеличивается также количество щелочи, идущее на титрование КМД. При высокой ионной силе ( $I > 0,6$ ) растворимость КМД падает вследствие явления высыпывания.

Комплексообразование КМД с ионами  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  изучали методом потенциометрического титрования. Титрование проводили на потенциометре Р37-1 с помощью стеклянного электрода ЭВЛ-1 М3. В качестве фоновой соли использовали  $\text{NaNO}_3$ , титрантом служил свободный от карбонатов раствор  $\text{NaOH}$  с концентрацией 0,0985 моль/л.

На рис. 1 в качестве примера приведены кривые титрования КМД-1 в присутствии ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  при  $I=0$ . Опыты показали, что при увеличении содержания в растворе ионов переходных металлов наблюдается смещение точки эквивалентности в сторону уменьшения количества щелочи, т. е. происходит уменьшение количества нейтрализующихся карбоксильных групп. Как видно из рис. 2, смещение точки эквивалентности  $\Delta v$  пропорционально концентрации добавленной соли металла  $c_{\text{Me}}$  и достигает насыщения при  $c_{\text{Me}} > (5-8) \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $c_{\text{KMD}} = 8,37 \cdot 10^{-3}$  моль/л в расчете на карбоксильные группы.

Для интерпретации полученных результатов необходимо учесть нали-

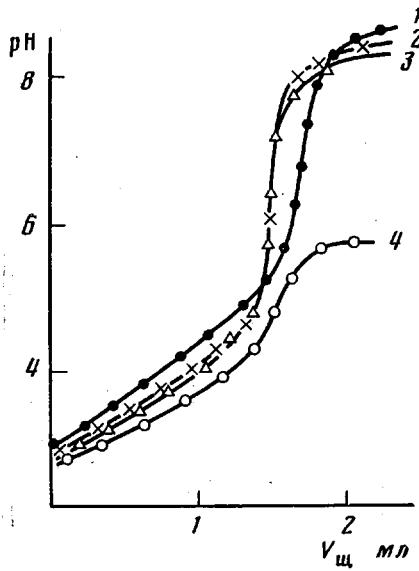


Рис. 1

Рис. 2. Смещение точки эквивалентности  $\Delta V$  в зависимости от концентрации металла в растворе: 1 –  $\text{Cu}$ , 2 –  $\text{Co}$ , 3 –  $\text{Ni}$

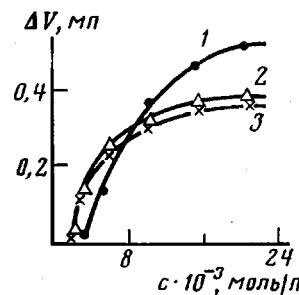
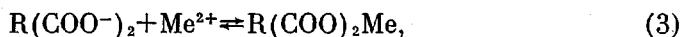
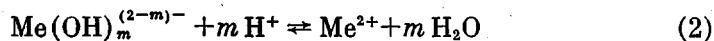
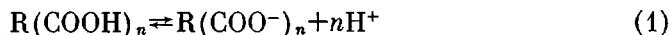


Рис. 2

чие в системе следующих основных равновесий – кислотной диссоциации КМД, гидролитических равновесий и процесса комплексообразования:



где R – символ макромолекул КМД, Me(OH)<sub>m</sub> – гидрокомплекс металла. Поскольку КМД является довольно сильной кислотой,  $pK_a$  3,6 при  $I=0$  [8], в начальной точке кривой титрования ( $v_{\text{NaOH}}=0$ ) диссоциация КМД значительна. Высокое содержание водородных ионов в растворе способствует сдвигу равновесия (2) и соответственно равновесия (3) вправо. Таким образом, в отсутствие щелочи уже происходит существенное комплексообразование. Разница  $\Delta v = v_{\text{щ}}^{\text{КМД}} - v_{\text{щ}}^{\text{КМД+Ме}}$  эквивалентна количеству щелочи, которое нужно было бы прибавить в начальной точке кривой титрования, если бы не было комплексообразования. Учитывая это, можно совместить точки эквивалентности на кривых титрования для разных металлов (рис. 3). Относительное положение кривых титрования показывает увеличение стабильности образующихся комплексных соединений от  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  к  $\text{Cu}^{2+}$ .

Полученные данные спроямляются в координатах  $\text{pH}=f \cdot (\lg \alpha / 1 - \alpha)$ , причем наклон прямых  $n$  уменьшается в изученном ряду ионов  $\text{Co}^{2+} \approx \text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$  от 1,4 до 0,8; уменьшение  $n$  наблюдается также при возрастании концентрации ионов металлов в растворе. При этом для всех металлов  $n$  меньше, чем для исходной кислоты ( $n_{\text{КМД}}=1,5-1,6$ ).

При изучении комплексообразования поликарболовой кислоты Грэгор [9] предположил, что величина  $n$  увеличивается при уменьшении конфигурационной энтропии цепи полимера из-за увеличения отталкивания между соседними карбоксильными группами. Если при связывании карбоксильными группами КМД ионов  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ , имеющих одинаковый заряд, проявляются лишь электростатические взаимодействия, то можно было бы ожидать равенства значений  $n$ . Однако, как отмечено выше, наблюдается заметное уменьшение  $n$  при переходе от  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  к  $\text{Cu}^{2+}$ , что свидетельствует о возможном проявлении ковалентных взаимодействий при образовании координационных связей. В случае комплексов меди

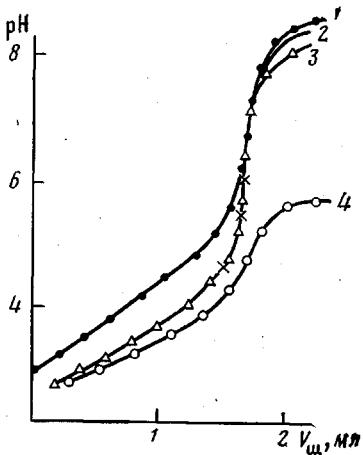


Рис. 3

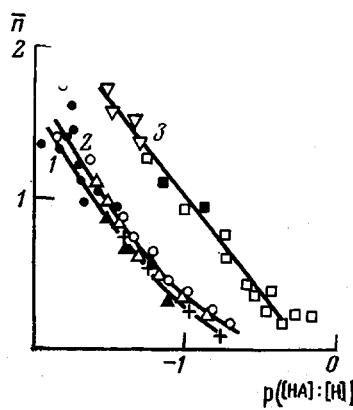


Рис. 4

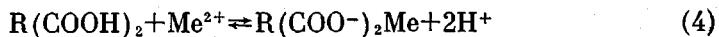
Рис. 3. Преобразованные кривые титрования КМД-1 в присутствии ионов  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  при  $I=0$ : 1 - КМД, 2 - КМД+ $\text{Ni}^{2+}$ , 3 - КМД+ $\text{Co}^{2+}$ , 4 - КМД+ $\text{Cu}^{2+}$

Рис. 4. Кривые образования системы КМД-соль переходного металла: 1 - КМД+ $\text{Ni}^{2+}$ , 2 - КМД+ $\text{Co}^{2+}$ , 3 - КМД+ $\text{Cu}^{2+}$ . КМД= $8,37 \cdot 10^{-3}$ ;  $[\text{Ni}^{2+}]=(1,66-4,16) \cdot 10^{-3}$ ;  $[\text{Cu}^{2+}]=(3,36-5,7) \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $[\text{Co}^{2+}]=(1,2-4,3) \cdot 10^{-3}$  моль/л

$n$  становится практически равным единице. Это, возможно, связано с существенным снижением эффекта взаимного влияния соседних карбоксильных групп при связывании  $\text{Cu}^{2+}$ , количество которых в макромолекулах КМД невелико.

Для расчета констант комплексообразования использовали метод Грэгора [10]. Образование комплексов рассматривается как процесс присоединения к иону металла функциональных групп полимерной цепи, которые принимаются независимыми друг от друга.

Для вычисления константы равновесия Грэгор использует реакцию, идущую без изменения заряда



Константа этого суммарного процесса

$$K_{\text{сум}} = \frac{[\text{MeA}][\text{H}^+]^2}{[\text{Me}^{2+}][\text{HA}]^2}, \quad (5)$$

откуда

$$K_y = \frac{K_{\text{сум}}}{K_a^2}, \quad (6)$$

где  $[\text{MeA}] = [\text{R}(\text{COO})_2\text{Me}]$ ,  $[\text{HA}] = [\text{R}(\text{COOH})_n]$ ,  $K_a$  - константа диссоциации поликислоты, а  $K_y$  - константа устойчивости комплексного соединения, образующегося по реакции (3).

По Грэгору

$$\bar{n} = \frac{[\text{A}_{\text{общ}}] - [\text{HA}] - [\bar{\text{A}}]}{[\text{Me}_{\text{общ}}]} \quad (7)$$

$$[\text{HA}] = [\text{A}_{\text{общ}}](1-\alpha) - \Delta[\text{H}^+], \quad (8)$$

где  $\alpha$  - степень диссоциации.

Представляет трудность вычисление значения  $[\bar{\text{A}}^-]$ . Для этой цели Грэгор использует уравнение Гендерсона-Гассельбаха в форме

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\bar{\text{A}}^-]}{[\text{HA}]} \left( \frac{[\bar{\text{A}}^-]}{[\text{A}_{\text{общ}}] - [\bar{\text{A}}^-]} \right)^{n-1} \quad (9)$$

Уравнение (9) не во всем интервале значений  $\alpha$  адекватно описывает титрование поликислоты. Чтобы избежать связанных с этим ошибок, значение  $[A^-]$  можно находить из зависимости  $p \frac{[HA]}{[H]} = fp[A^-]$  для исходной кислоты, как описано в работе Мандела [11].

На рис. 4 представлены полученные кривые образования для систем КМД — соль переходного металла. Кривые для КМД-1 и КМД-2 совпадают в пределах погрешностей измерений. Из полученных данных видно, что кривые в пределах ошибки ложатся на одну и ту же линию. Это дает основание утверждать, что в данном случае образуются одноядерные комплексы. Из рис. 4 также вытекает, что среднее координационное число во всей области титрования не превышает двух, т. е. ионы металла связывают две карбоксильные группы, что учтено в уравнении (4).

В таблице представлены результаты расчета констант комплексообразования КМД с ионами  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  при  $f=0; 0,3; 0,6$ . Видно, что константа суммарного процесса  $K_{\text{сум}}$  несколько уменьшается при увеличении концентрации полимера.

#### Результаты расчета констант комплексообразования КМД с ионами $Cu^{2+}$ , $Co^{2+}$ , $Ni^{2+}$

Ион металла	$[KMD] \cdot 10^3$ , моль/л	$[NaNO_3]$ , моль/л	$K_{\text{сум}}$	$K_y$
$Cu^{2+}$	8,37	0	$(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	$(1,8 \pm 0,4) \cdot 10^5$
	8,72	0,3	$(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	$(4,4 \pm 0,6) \cdot 10^4$
	9,72	0,6	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	$(3,8 \pm 0,6) \cdot 10^4$
	14,43	0	$(4,6 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$	$(7,0 \pm 2,0) \cdot 10^4$
$Ni^{2+}$	8,37	0	$(4,8 \pm 1,0) \cdot 10^{-4}$	$(7,0 \pm 2,0) \cdot 10^3$
	14,43	0	$(3,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$	$(5,0 \pm 0,6) \cdot 10^3$
$Co^{2+}$	8,37	0	$(7,3 \pm 1,0) \cdot 10^{-4}$	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^4$
	16,01	0	$(3,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	$(4,8 \pm 0,5) \cdot 10^3$

ии концентрации полимера. Наблюдаемая зависимость аналогична результатам, приведенным для комплексообразования полиакриловой кислоты [12]. По предположению Мандела [11], это объясняется тем, что связывание металлом второй карбоксильной группы будет зависеть не от общей концентрации карбоксильных групп, а от вероятности их нахождения вблизи первой связанной группы. Он вводит понятие функции распределения карбоксильных групп, которое и будет определять зависимость константы  $K_{\text{сум}}$  от концентрации КМД.

В таблице приведены константы устойчивости, рассчитанные по уравнению (6) с учетом ранее полученных констант диссоциации КМД  $K_a$  [8]. Как видно, комплекс КМД—Си на порядок прочнее комплексов КМД—Ni и КМД—Со. Комплексообразующая способность ионов  $Ni^{2+}$  и  $Co^{2+}$  близка. Изменение концентрации нейтральной соли практически не сказывается на константе суммарного процесса  $K_{\text{сум}}$  для КМД—Си, так как реакция (4) протекает без изменения общего заряда цепи. В то же время  $K_y$  несколько уменьшается с ростом ионной силы.

Из полученных данных видно, что комплексующая способность КМД ниже, чем у полиакриловой и полиметакриловой кислот [10]. В то же время КМД комплексует сильнее, чем уксусная кислота. Возможно, что это связано с проявлением специфических кооперативных эффектов в макромолекулах КМД.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Пат. 23491 (ГДР). — Опубл. в РЖхим, 1963, 21Н150П.
- Пат. 55274 (ПНР). — Опубл. в РЖхим, 1970, 2Н340П.
- Пат. 55273 (ПНР). — Опубл. в РЖхим, 1970, 2Н339П.
- Пат. 3364111 (США). — Опубл. в РЖхим, 1969, 19Н481П.
- Васильев Л. Е., Лившиц А. Б., Розенберг Г. Я. Химия природ. соед., 1969, № 6, с. 374.

6. Киселев В. П., Царевская И. Ю., Вирник А. Д., Роговин З. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 1, с. 234.
7. Тенфорд Ч. Физическая химия полимеров. М.: Химия, 1965. 772 с.
8. Луговая З. А., Позднякова Е. И., Половинкина Л. И. В кн.: Тез. докл. VI Менделеевская дискус. «Результаты экспериментов и их обсуждение на молекулярном уровне». Харьков, 1983, ч. 2, с. 307.
9. Gregor H. P., Hamilton M. J., Becher J., Bernshtein F. J. Phys. Chem., 1955, v. 59, № 5, p. 874.
10. Gregor H. P., Luttinger L. B., Loeb E. M. J. Phys. Chem., 1955, v. 59, № 1, p. 34.
11. Mandel M., Leyte J. C. J. Polymer Sci. A, 1964, v. 2, № 10, p. 2883.
12. Larew J. V., Watts J. D., Gilbert A. J. Polymer Sci. C, 1963, v. 4, № 6, p. 1903.

Харьковский государственный  
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию  
19.II.1984

**STUDY OF COMPLEX-FORMING PROPERTIES OF DEXTRANE  
CARBOXYMETHYL ESTER WITH TRANSITIONAL METALS IONS  
IN SOLUTION**

***Shevchenko L. I., Lugovaya Z. A., Tolmachev V. N.***

**Summary**

The complex-forming properties of carboxymethyl dextrane with  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  ions for various concentrations of metals and various ionic strength of solution have been studied by potentiometric titration method. The constant of complexes formation were calculated and the change of complexes stability in the  $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} \approx \text{Co}^{2+}$  range was shown.