

СПЕКТРОСКОПСКО ИСПИТУВАЊЕ НА КОМПЛЕКСОТ НА ЖЕЛЕЗО(III) СО ДЕКСТРАН

М. Шакиќ¹, Д. Цветковиќ¹, К. Стојаноски², М. Ристова²

¹Технолошки факултет, Лесковац

²Хемиски институт, ПМФ, Скопје

Комплексите на железото(III) со декстранот и неговите деривати се применуваат во ветеринарството и хуманата медицина за лечење на сидеропеничната анемија. И покрај големиот број на податоци за различни структурни испитувања за овие соединенија, има голем број на отворени прашања во врска со начинот на сврзување на железото и конформацијата на олигомерните ланци на декстранот. Направен е обид со помош на спектроскопски методи да се добијат податоци во врска со структурата на овие комплексни молекули, посебно за типот и начинот на сврзување на железото и конформацијата на глукосиранозните молекули.

УВОД

Комплексните соединенија на железо(III) со полисахаридите декстран и неговите деривати се применуваат во ветеринарството и хуманата медицина за заштита и лечење од сидеропенична анемија. Биолошкото и фармаколошкото дејство на овие соединенија е во непосредна врска со нивната молекулска структура. Овие соединенија биле испитувани со различни физико-хемиски методи [1-2]. Со различни спектроскопски методи биле испитувани некои типови на декстран, а со рендгенска дифракција била определена структурата на некои типови ниско молекуларни декстриани [1]. При тоа, вниманието на истражува-

чите било свртено кон определување на структурата на железо (III) хидроксид хидрат /2/, додека помалку податоци постојат за структурата на полисахаридната низа и за начинот на сврзување железниот јон. Во оваа работа дадени се резултатите добиени со анализа на инфрацрвените спектри добиени при постепено снижување на температурата од собна до температура на вриење на течен азот, на различни обрасци на декстран и хидриран декстран како и неговиот комплекс со железо(III). При тоа, особено внимание е посветено на промените кои што се случуваат во глюкопиранозните единици кај сите испитувани соединенија. Освен тоа, анализирани се инфрацрвените спектри на образци со ниска содржина на деутериум.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

Добивање на хидриран и нехидриран декстран

Нискомолекулскиот декстран со граничен вискозен број η од 0,05 на 37 °C беше добиен со деполимеризација на клиничкиот декстран со просечна релативна молекулска маса во воден раствор од хлоридна киселина со концентрација 0,058 mol·dm⁻³. Деполимеризацијата беше изведувана 135 min на температура од 100 °C.

Хидрираниот нискомолекуларен декстран кој беше користен за синтезата на комплексното соединение со декстран (Федекс) е добиен со хидрирање на нискомолекуларниот декстран со натриум борхидрид на собна температура без присуство на други редукциони супстанции.

Добивање на Федекс

Ова соединение се добива според методата /2/ во алкална сре-

дина со мешање на железо(III)хидроксид и декстран во однос 1:4. Реакцијата се одвиваше околу 2 часа на температура од 120 °C. Содржината на железото беше определена по стандардна аналитичка постапка. Во испитуваниот комплекс на декстран е најдено 17,95 % Fe.

Снимање на спектрите

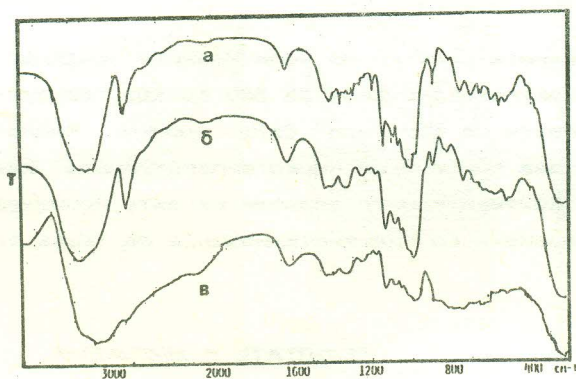
Инфрацрвените спектри на испитуваните соединенија беа снимени на спектрофотометарот PE 580 во KBr таблетка или на тенок слој нанесен на KBr или CsBr плочки. Нискотемпературните спектри беа снимени со нискотемпературната ќелија VLT-RIIC Лондон. Деутери-раните аналози на сите испитувани соединенија беа добиени со прекристализација од тешка вода.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Конформациони промени на глюкопиранозните единици

Спектроскопските методи, особено инфрацрвената и раманската спектроскопија биле користени при конформационата анализа на глюкопиранозните единици во различни видови декстран /3/. Било покажано дека значајни информации за промените што се случуваат во глюкопиранозните единици може да се добијат со анализа на спектрите на полисахаридите во областа од 950-600 cm^{-1} . Во оваа област, покрај другите, се појавуваат и ленти кои што потекнуваат од CCH деформационите вибрации во глюкопиранозните единици. Моделните пресметувања во работата /3/ покажале дека фреквенциите на овие вибрации се осетливи на ориентацијата на CH групите во глюкопиранозните единици. Иако станува збор за едноставен, мошне груб критериум, со него може да се добијат многу корисни податоци. Имено, поја-

вата на само една лента во областа од $925-885\text{ cm}^{-1}$ укажува на тоа дека во глукопиранозните прстени две соседни CH групи имаат аксијална положба (AA фрагмент според ознаките во работата /3/), а појава на лента во областа од $855-820\text{ cm}^{-1}$ зборува за присуството на EA фрагмент.



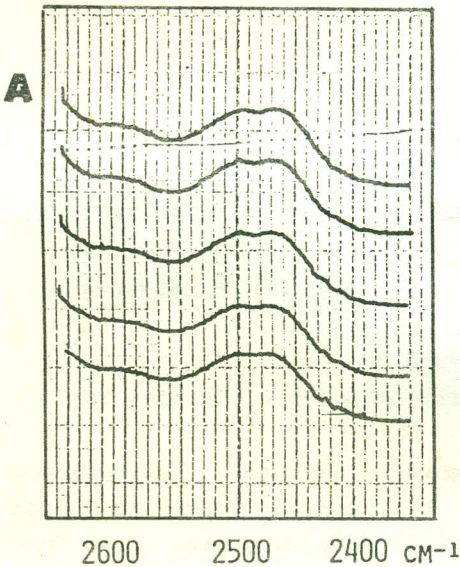
Сл. 1. Инфрацрвени спектри на : а-декстран, б-хидриран декстран, в-федекс

Во спектрите на сите испитувани соединенија, во оваа област се забележува една слабо интензивна лента околу 900 cm^{-1} и една исто толку интензивна лента околу 840 cm^{-1} . Според тоа, ако се примени критериумот во работата /3/ во испитуваните соединенија две соседни CH групи се во аксијална положба, додека третата и четвртата CH група се во екваторијална односно аксијална положба (AAEA фрагмент). Според критериумот /3/ ваков просторен распоред на CH групите во глукопиранозните единици на соединенијата евозможен ако глукопиранозните единици имаат C1 конформација.

Спектар на водата

Според кристалографските испитувања на Guizard и соработниците /1/ некои нискомолекуларни декстрини се јавуваат како кристалохидрати.

Нашите испитувања со методата на изотопска замена покажуваат дека и овие видови на декстран и неговото комплексно соединение се кристалохидрати.



Сл. 2. OD валентна област кај декстран на различни температури

Во спектрите на обрасците со мала содржина на деутериум сл. 2, во областа на валентните HDO вибрации во спектарот на декстранот се јавуваат две ленти на 2470 cm^{-1} и 2490 cm^{-1} , а кај хидрираниот декстран и комплексот со железо по една лента на 2490 cm^{-1} и 2500 cm^{-1} соодветно.

Со помош на корелацијата на Berglund и соработниците /4/ беа проценети O...O растојанијата во овие соединенија и е најдено дека тие изнесуваат 280 pm и 283 pm . Тоа покажува дека во структурата на овие соединенија се образуваат релативно слаби водородни врски.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Guizard, H. Chanzy, J. Mol. Biol. 183, 397 (1985)
2. D. Cvetković, M. Stanković i M. Cakić, Петти Југословенски симпозиум по аналитичка хемија, SM 46, Охрид, 1988
3. В. Панов, Р. Жбанков, Конформации сахаров, Наука и техника, Минск, 1975
4. В. Berglund, J. Tegenfeldt, J. Mol. Struct. , 43 169 (1978)

Abstract

SPECTROSCOPIC ANALYSIS OF IRON(III) COMPLEX WITH DEXTRANE

M. Cakić¹, D. Cvetković¹, K. Stojanoski², M. Ristova²

1. Faculty of Technology, Leskovac
- 2 .Institute of Chemistry, Faculty of Science, Skopje, Yugoslavia

The infrared spectra of the oligomeric dextrane, hydrogenated dextrane and the complex of hydrogenated dextrane with iron(III) (fedex) and its deuterated analogues have been recorded in the range between 4000 and 300 cm^{-1} , at different temperatures.

Assignments of the frequencies are made for different structural groups with emphasis on the CCH deformation vibrations. Similarities in the positions of the CCH deformations modes indicate that there is no difference in the conformation of the glucopyranose unit in all title compounds. The infrared spectra are consistent with C1 conformation of the glucopyranose unit in dextrane and fedex polysaccharide molecule.

The stretching frequencies of the isotopic isolated molecules have been used to estimate O...O distances in the structures of the title compounds.