

УДК 54-116:615.074:615.326

ХАРАКТЕРИСТИКА ИК СПЕКТРОВ КОМПЛЕКСОВ ГУМИНОПОДОБНОЙ КИСЛОТЫ ОБРАЗЦОВ МУМИЕ С МЕТАЛЛАМИ

Гуров Е.А.

Институт экологии человека Сибирского отделения Российской академии наук, Кемерово, Россия (650065, Кемерово, пр. Ленинградский, 10), e-mail: evgen42@rambler.ru

В работе изучены комплексообразующие свойства гуминоподобных кислот, экстрагированных из различных препаратов природного объекта мумие различающихся географических зон происхождения: Алтай, Индия, Киргизия. Комплексообразующие свойства гуминоподобных кислот рассмотрены на примере взаимодействия с металлами экотоксикантами, такими как Cu; Cd; Pb. Методом ИК-спектроскопии с фурье преобразованием обнаружены отличия в ИК-спектрах гуминоподобных кислот различных образцов мумие, связанных с ионами металлов. Основываясь на данных сравнительного анализа, установлено, что под воздействием металлов изменяются спектральные характеристики гуминоподобных кислот. Данные ИК-спектроскопии фиксируют смещение полос поглощения, характерных для связей в карбоксильных и фенольных группах, после процесса комплексообразования заметно отличие в этих группах от исходного образца. Особенности возникающих эффектов обусловлены изменением супрамолекулярных структур гуминоподобных кислот при образовании комплекса с ионом металла.

Ключевые слова: гуминоподобные кислоты, комплексообразование, спектроскопия в инфракрасной области, мумиё.

FEATURE IR SPECTRUM OF THE COMPLEX HUMIC ACID SAMPLES MUMIJO WITH METALS

Gurov E.A.

Institute of Human Ecology, the Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Kemerovo, Russia (650065, Kemerovo, Leningradski, 10), e-mail: evgen42@rambler.ru

We studied humic like acid complexing properties extracted from different preparations of natural object mumijo different geographical areas of origin: Altai, India, Kyrgyzstan. Complexing properties humic like acids are considered as an example of interaction with metals ecotoxicants such as Cu; Cd; Pb. By infrared spectroscopy with Fourier transform found differences in the IR spectra of humic like acids of various samples mumijo associated with metal ions. Based on the data, the comparative analysis found that under the influence of metals changes the spectral characteristics of humic like acids. The IR spectroscopy fixed displacement of the absorption bands characteristic of the bonds in carboxylic and phenolic groups, after the complexation noticeable difference in these groups from the original sample. Features of the effects caused by the change of supramolecular structures humic like acids in the formation of a complex with the metal ion.

Keywords: humic like substances, complexing, infrared spectroscopy, mumijo.

В химии гуминовых кислот известны их комплексообразующие свойства с металлами [1,2]. Данные свойства обусловлены наличием в структуре полимеров карбоксильных и фенольных групп. Комплексообразование гуминовых кислот приводит к получению нерастворимых форм и описано для широкого числа металлов [6]. С другой стороны, данные свойства остались практически не изучены для гуминоподобных веществ и собственно гуминоподобных кислот (ГПК) различных природных объектов [3]. Комплексообразующие свойства данных веществ могут оказаться востребованными в медицинской, биологической и экологической областях – для связывания металлов – токсикантов. Достаточно изученный и широко применяемый в медицинской практике объект природного происхождения – мумиё содержащий специфические гуминовые вещества – может быть востребованным в качестве комплексообразующего агента.

Цель работы

Сравнительное исследование ИК-спектров комплексных соединений гуминоподобных кислот мумие при взаимодействии с металлами экотоксикантами.

Материалы и методы исследования

Исходным сырьем для получения гуминоподобных кислот являлись:

I – Мумиё алтайское очищенное; таблетки; 0,2; № 20; ЗАО «Эвалар» (г. Барнаул).

II – Мумиё Shilajit ; капсулы; 0,2; №10; «Дабур Лтд.» (Индия).

III – Мумиё; таблетки; 0,2; №30; ООО «Ремак»; Киргизия.

Все реактивы и реагенты имели квалификацию "хч" и "чда".

В настоящей работе гуминоподобные кислоты получали щелочной экстракцией из препаратов I–III. Исходные образцы мумиё (0,2 г вещества) растворяли в 0,1М NaOH, а предварительную очистку гуминоподобных кислот проводили 3-х кратным переосаждением HCl до pH 1 – 2 с применением центрифугирования в течение 5 мин при 4000-6000 об/мин. Полученную на финальной стадии субстанцию темно-коричневого цвета разделяли на равные части. Часть осадка высушивали и снимали ИК-спектры. Другую часть растворяли в 0,001М NaOH. Полученный объем разделяли на равные объемы и добавляли в каждый образец по каплям 0,005М раствор ацетата Cu; 0,005М раствор ацетат Cd; 0,005М раствор ацетат Pb. В образцах появлялся нерастворимый комплекс гуминоподобных кислот с металлами. Осадок отделяли от натанта центрифугированием при 4000-6000 об/мин и высушивали для последующего спектрального анализа.

Спектральные характеристики получены инфракрасном фурье-спектрометре ФСМ-1202 (Россия). Полученные образы ГПК смешивалась с калия бромидом (Fluka, Германия) в соотношении 1:100, и с помощью гидравлического пресса формировался диск. Измерение проводили в диапазоне 4000-400см⁻¹, с разрешением 4см⁻¹ и числом сканов 25. Управление прибором и обработка данных осуществлялась с применением программы Fspec 4,0.

Результаты и их обсуждение

Для изучения влияния металлов – осадителей, образовавших комплексы с гуминоподобными кислотами мумиё, использовали данные ИК-спектроскопии, позволяющие оценить внутримолекулярные эффекты полимера, обусловленные присутствующими функциональными группами.

Исходный образец ГПК мумиё Эвалар характеризуется следующими особенностями ИК-спектра, рис 1.

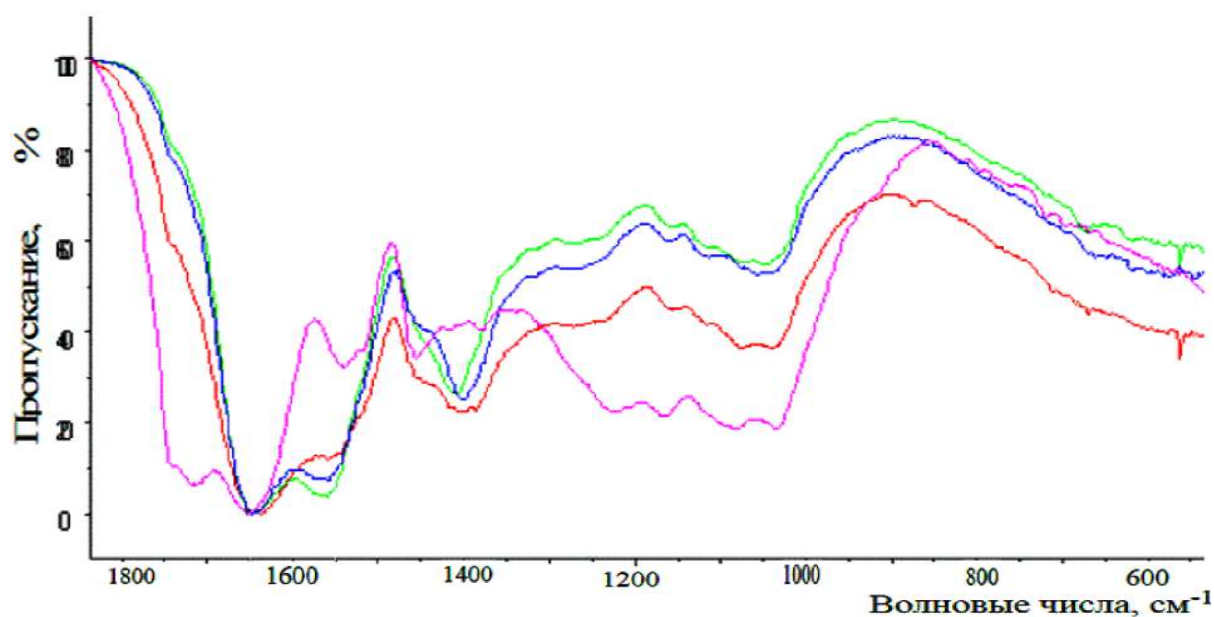


Рис.1. Участок ИК-спектра (1800–400 cm^{-1}) образцов мумиё ГПК Эвалар переосаждённый (розов.); при добавлении 0,005М растворов ацетата Cu (II) красн., ацетата Cd(II) зелён., ацетата Pb(II) син.

Наличием полосы 1715 cm^{-1} , обусловленной валентными колебаниями C=O. Известно, что карбоксилат ион даёт две полосы антисимметричных валентных колебаний в области 1650-1550 cm^{-1} , и более слабая полоса, соответствующая симметричным валентным колебаниям около 1400 cm^{-1} . При введении ионов металлов происходит смещение указанных полос. На спектрах образца, связавшего ионы металлов, появляется выраженная полоса при 1562 cm^{-1} и полоса средней интенсивности около 1400 cm^{-1} .

Осаждённый солью свинца образец ГПВ характеризуется относительно смещённой полосой поглощения 1410 cm^{-1} .

Подобная картина наблюдается и для образца Shilajit. Полоса поглощения 1632 cm^{-1} , характерная для исходного образца, после процесса комплексообразования нивелируется. ГПК мумиё, связавшие ионы металлов, характеризуются полосами поглощения 1632 cm^{-1} (обусловленная антисимметричными валентными колебаниями) и полоса 1400 cm^{-1} симметричных валентных колебаний карбоксилат иона. Интересно, что в этой же зоне полоса 1567 cm^{-1} у образца, обработанного Pb(II), полоса имеет несколько большую интенсивность, что, видимо, обусловлено структурными особенностями образовавшегося хелатного комплекса. Как и у предыдущего образца, после обработки ионами произошло изменение полосам соответствующих валентным колебаниям связи C-O сложных эфиров зона 1300-100 cm^{-1} , рисунок 2.

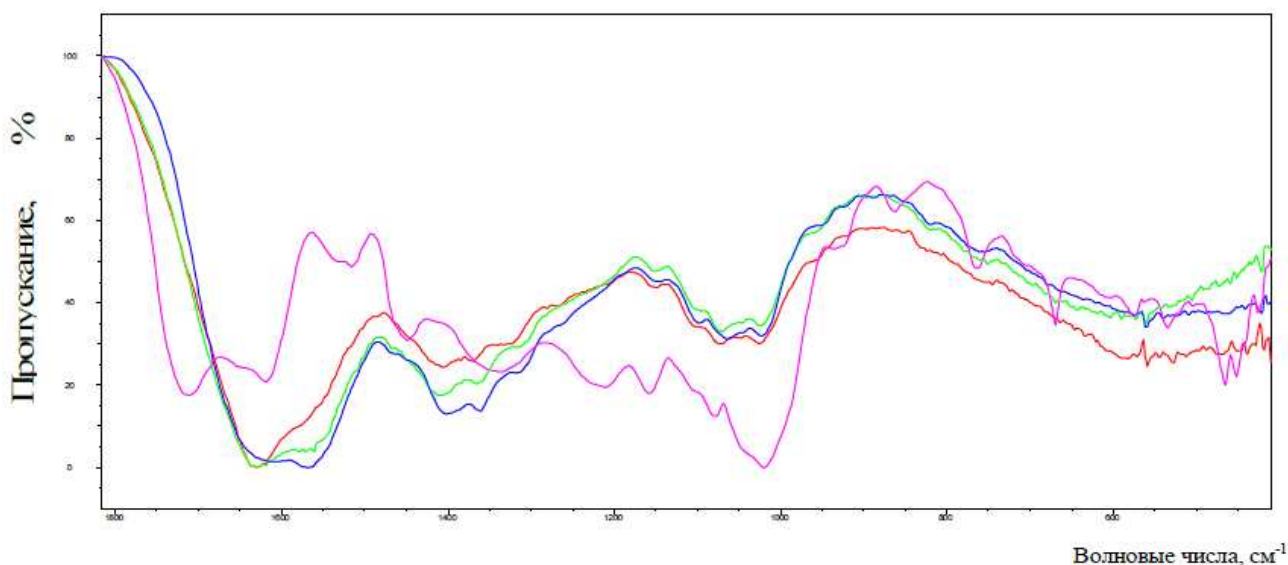


Рисунок 2. Участок ИК-спектра образцов ГПК мумиё Shilajit пересаждённый (розов.), при добавлении 0,005М раствора ацетата Cu (II) красн., Cd(II) зелён., Pb(II) син.

Для образца ГПК мумиё – ремак также сохраняется эффект смещения полос поглощения, относящихся к карбоксильной группе (1700см^{-1} у исходного образца). Для различных ионов металлов смещение полос несколько отличительно, так у пробы, обработанной ионами меди (II), проявляется полоса 1410см^{-1} . Для пробы с кадмием эта полоса зафиксирована при 1406 и 1396см^{-1} соответственно.

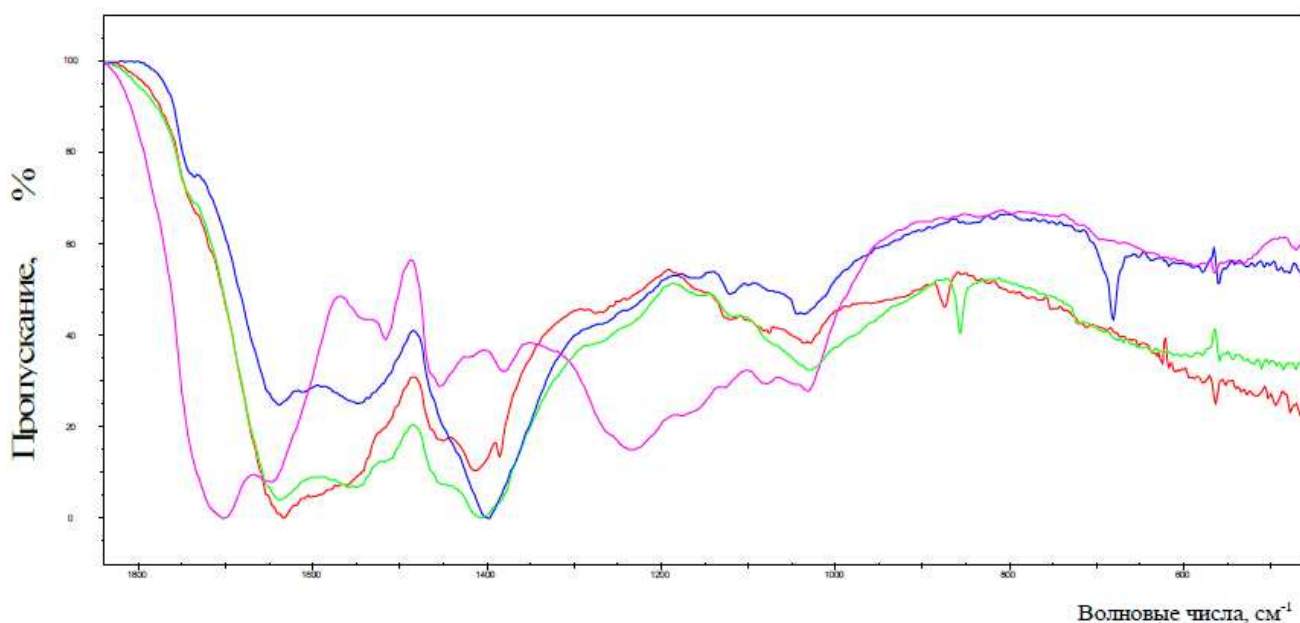


Рисунок 3. Фрагмент ИК-спектра образцов ГПК мумиё ремак пересаждённый (розов.); при добавлении 0,005М раствора меди (II) красн., кадмия (II) зелён., свинца (II) син.

Интересно, что у пробы, обработанной ионами меди (II), обнаруживается полоса 1385см^{-1} , возникающая в результате взаимодействия деформационных колебаний O-H и валентными колебаниями C-O в ароматических фрагментах структуры ГПК мумиё. У

исходной пробы этого образца полоса 1230см^{-1} , иллюстрирующая структуры фенольных компонентов, исчезает в данной области. На рисунке 3 для всех проб, обработанных указанными металлами, проявились полосы поглощения в $873,856$ и 681см^{-1} , обусловленные внеплоскостными деформационными колебаниями связей С-Н в ароматических структурах.

В случае применения «жестких» льюисовских кислот комплексобразование протекает по кислородным атомам [4]. В рассматриваемых условиях роль кислотного инициатора выполняет иммобилизованный на ГПК мумиё ион меди (II) или ион кадмия (II), ион свинца (II). Особенности возникающих эффектов обусловлены изменением спектральных характеристик, видимо, в первую очередь по наиболее активным комплексообразующим центрам ГПК и связаны с различной электрон акцепторной активностью с точки зрения льюисовских кислот у используемых ионов металлов. Возникающие сдвиги полос поглощения связаны с изменением заряда внутри органической структуры и эффектами отличающихся дипольных моментов [5].

Выводы

В результате проведенных исследований были рассмотрены комплексообразующие свойства гуминоподобных кислот, выделенных из мумиё. Установлено, что взаимодействие гуминоподобных кислот, выделенных из мумиё, приводит изменением их структурных характеристик. Применение инфракрасной спектроскопии с фурье преобразованием оказалось достаточно информативным для анализа комплексных соединений ГПК с ионами металлов. Особенности возникающих эффектов обусловлены изменением спектральных характеристик и связаны с различиями используемых ионов металла.

Список литературы

1. Жилин Д.М. Экспресс-методика определения ртути (II) в присутствии гумусовых кислот / Д.М. Жилин, И.В. Перминова, В.С. Петросян //Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. – 2000. – Т. 41. – № 3. – С. 214-215.
2. Орлов Д. С. Химия почв. – М.: Изд-во МГУ, 1992. – 259 с.
3. Сухих А. С., Кузнецов П.В. Перспективы применения гуминовых и гуминоподобных кислот в медицине и фармации //Медицина в Кузбассе. – 2009. – № 1. – С. 10-14.
4. Фиалков Ю.Я. Физическая химия неводных растворов / Ю.Я. Фиалков, А.Н. Житомирский, Ю.А. Тарасенко. – Л.: Химия, 1973. – 376 с.
5. Bioorganometallics. Biomolecules, labeling, medicine. /Edited by Gerard Jaouen Wiley-VCH. – 2006. – 494 p.

6. Filellaa M. Antimony interactions with heterogeneous complexants in waters, sediments and soils: A review of binding data for homologous compounds / M. Filellaa, P. A. Williams // *Chemie der Erde – Geochemistry*. – 2012. – V. 72. – P. 49–65.

Рецензенты:

Кузнецов П.В., д.фарм.н., профессор, заведующий кафедрой фармацевтической и токсикологической химии ГБОУ ВПО Кемеровской государственной медицинской академии Минздрава России, г. Кемерово.

Глушков А.Н., д.м.н., профессор, директор ФГБУН «Институт экологии человека Сибирского отделения Российской академии наук», г. Кемерово.