

КОМПЛЕКСОНО И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГУМАТОВ

Энгель М.А.

Самарский государственный медицинский университет,
кафедра общей и неорганической химии, г. Самара

Ключевые слова: гуминовые кислоты, гуматы, ИК - спектроскопия, пелоиды.

Резюме: гуминовые кислоты могут выступать лигандами, но не смотря на свою высокую биологическую активность, гуминовые вещества практически не используются в медицине. Всё дело в том, что они из - за сложной структуры очень трудно поддаются анализу. Полученные результаты могут использоваться для разработки количественного определения металлов в гуминовых веществах с помощью ИК-спектроскопии, что позволит использовать данные вещества в качестве лекарств.

Resume: humic acids can act as ligands, but despite their high biological activity, humic substances are practically not used in medicine. The fact is that they are very difficult to analyze due to their complex structure. The results obtained can be used to develop the quantitative determination of metals in humic substances using IR spectroscopy, which will allow the use of these substances as medicines.

Актуальность. Антропогенная нагрузка на биосферу обусловила протекторную биосферную функцию гуминовых веществ, которые способны поглощать экотоксиканты различной структуры. Защитная функция гуминовых веществ в условиях химического стресса обеспечивается их способностью аккумулировать из окружающей среды органические загрязнители и тяжелые металлы за счет проявления своих адсорбционных и комплексообразующих свойств. Гетерофункциональность гумусовых кислот пелоидов обуславливает их роль как универсальной матрицы, в которую можно имплантировать компоненты, придающие препарату дополнительную биологическую активность. Гуминовые кислоты (ГК), как компонент гумусовых кислот, могут выступать полидентатными лигандами, способными к образованию с ионами металлов координационных связей. Не смотря на свою высокую биологическую активность, гуминовые вещества практически не используются в современной медицине в роли лекарственных средств или биологически активных добавок. Это обуславливается тем, что они, имея сложную многокомпонентную структуру, очень трудно поддаются количественному анализу. Анализ ИК-спектров гуматов позволил доказательно отнести наиболее интенсивные полосы в области $1720-1110\text{ см}^{-1}$. Полученные результаты могут быть использованы для разработки количественного анализа состава пелоидов.

Цель: доказательное отнесение полос ИК спектров гуматов калия и кальция, позволяющее оценить перспективу применения этого метода в количественном исследовании гуматов при их анализе.

Иловые сульфидные сильно отличаются от гуминовых веществ, содержащихся в почве из-за особенностей их образования. Формируясь в водоемах в условиях максимальной гидротермальности, данные гуминовые вещества обладают способностью присоединять к себе как свободные радикалы, так и различные окислители. К тому же, гуминовые вещества в значительной степени влияют на функционирова-

ние биосистем водоемов. В литературе информация о количественных характеристиках металлопротекторного действия гуминовых кислот пелоидов и механизмах их взаимодействия практически отсутствует, так как сложность состоит в многокомпонентности вещества. Так, способ выделения гуминовых кислот из природной грязи подразумевает деструкцию макромолекул, что невозможно контролировать. Из-за этого проблематика оценки качества и степени загрязненности грязей является весьма актуальной. Среди методов физико-химического анализа, не повреждающих структуру молекулы, являются спектральные методы, а точнее метод ИК-спектроскопии.

В источниках информации есть работы по спектроскопии гуминовых веществ из нативных грязей описательного характера. Наиболее интенсивные и важные колебания находятся в области $1600-1730\text{см}^{-1}$. Однозначная интерпретация полос затруднена, так как здесь проявляются характеристические полосы многих функциональных групп, в том числе карбонильных групп, ароматических и олефиновых фрагментов.

Гуматы металлов получали добавлением к 1,0%-ому раствору ГК избытка соли хлоридов металлов с концентрацией 0,5 моль/л. Полученные осадки отфильтровывали и промывали небольшим количеством воды. Избыток ионов металлов фильтрата титровали 0,01 моль/л раствором трилона Б в аммиачном буфере в присутствии индикатора эриохрома черного Т. На основании результатов метода обратного титрования рассчитывали количество ионов металла, связанного с макромолекулами ГК по типу комплексного соединения. Нерастворимые гуматы металлов высушивали на воздухе и на базе национального технического университета были получены УФ- и ИК-спектры на спектрофотометре СФ-56 и Spektrum 100 фирмы Perkin Elmer соответственно.

ИК-спектры гуматов приведены на рисунках 1-2.

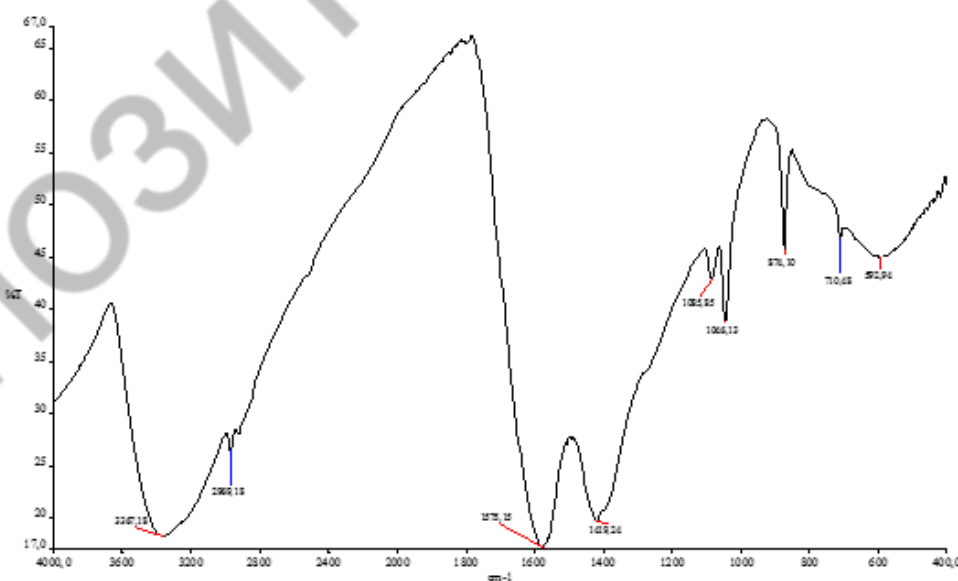


Рис. 1 - ИК-спектр гумата кальция

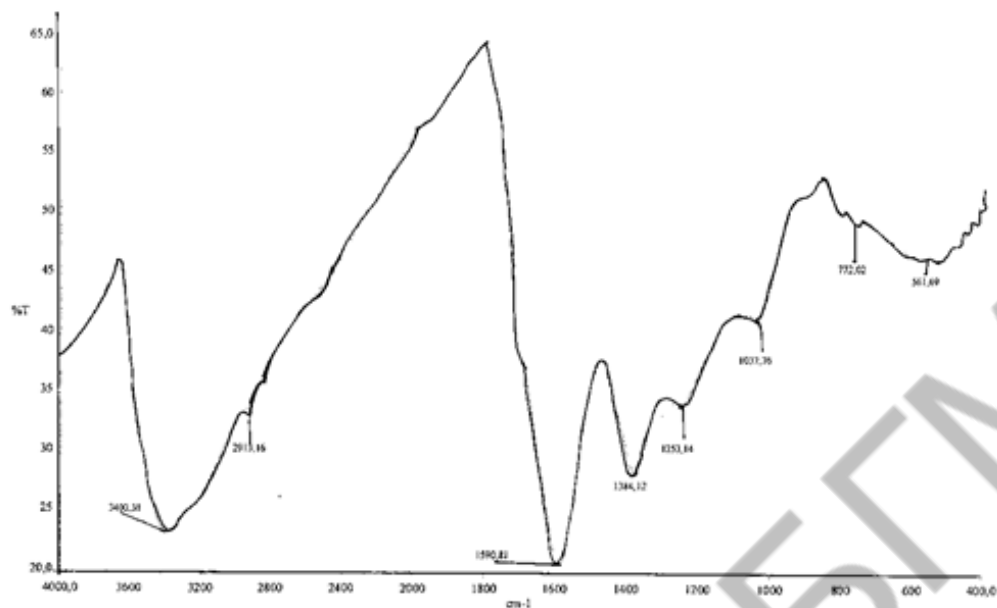


Рис. 2 - ИК-спектр гумата калия

Спектры исследуемых веществ характеризуются существенными отличиями от спектра исходной гуминовой кислоты (рис. 3).

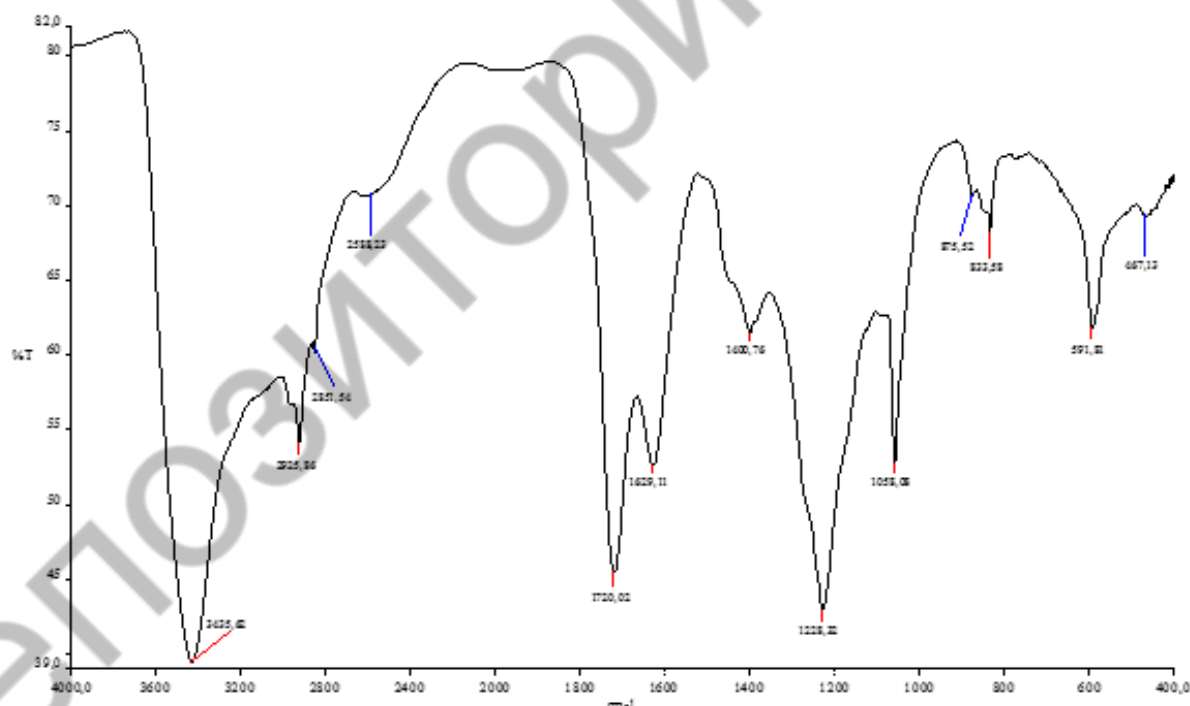


Рис. 3 - ИК-спектр гуминовой кислоты

ИК-спектр гуминовой кислоты содержит в области 1712 и 1618 см^{-1} два наиболее интенсивных пика колебаний. Если отнесение первого бесспорно связано с наличием в составе кислоты свободных карбоксильных групп, то по поводу природы второй полосы возникают сомнения: большое количество исследователей связывает с ней ароматические, и олефиновые фрагменты. В области $1400-800 \text{ см}^{-1}$ про-

являются пики, соответствующие деформационные колебания С-О, С-С колебаниям.

В спектре гумата кальция колебание в области 1712 см^{-1} , соответствующая свободной карбоксильной группы гуминовых кислот, исчезает. Вместо нее появляются два новых значительных по интенсивности пика с частотой 1575 см^{-1} и 1419 см^{-1} (рис. 3).

Увеличение интенсивности пика с частотой 1575 см^{-1} и отсутствие полосы с частотой 1712 см^{-1} позволяет отнести указанную полосу карбоксилат-иону. Также, важный по интенсивности пик в области 1419 см^{-1} можно отнести колебаниям С-О, координированных ионом кальция. С этим связано смещение пика на 20 см^{-1} в низкочастотную область значений.

В спектрах гумата кальция пик в области 1245 см^{-1} можно отнести к колебаниям связей С – О гидроксигрупп пелоидов. Остальные полосы в исследуемой области принадлежат колебаниям связей С - С алифатической части молекул.

Спектр гумата калия (рис.2) имеет сходство с вышерассмотренным спектром. Тут присутствует полоса свободной карбоксильной группы в области 1712 см^{-1} , интенсивность которой резко увеличилась по сравнению со спектром гуминовой кислоты (рис. 3). Увеличение интенсивности пика с частотой 1590 см^{-1} и уменьшение интенсивности полосы с частотой 1712 см^{-1} также позволяет отнести указанный пик к колебаниям карбоксилат-иона. Ярко выраженный максимум с частотой 1384 см^{-1} , судя по всему, показывает колебания С-О, связанных с ионом калия ион-ионным взаимодействием. В области 1253 см^{-1} в спектре гумата калия отчетливо проявляется полоса, присутствующая также в последнем спектре и относящаяся к деформационным колебаниям спиртовых гидроксидов.

В коротковолновой области спектров гуматов кальция и калия в области $3440\text{--}3480\text{ см}^{-1}$ присутствует полоса, соответствующая валентным колебаниям ОН-группы, причем выраженный профиль пика свидетельствует о связанном характере гидроксогрупп за счет образования водородных связей. Алифатические фрагменты (метильные и метиленовые) проявляются пиками в области $2850\text{--}2950\text{ см}^{-1}$. Деформационные колебания С-Н-связей находятся в спектрах всех гуматов в интервале значений частот $1370\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ (рис.1-2).

Следует отметить, что приведенное отнесение полос не исключает наличие в структуре соединений олефиновых и ароматических фрагментов.

Таким образом, сравнительный анализ спектров полученных в работе гуматов калия и кальция и гуминовой кислоты свидетельствует, что полоса с частотой 1720 см^{-1} отвечает колебаниям свободной карбоксильной группы, с частотой 1610 см^{-1} – карбоксилат-иону, а пик в области 1245 см^{-1} – гидроксигруппам соединений. Полученные результаты позволяют предположить, что между ионами калия, кальция и карбоксильной группой присутствует ион-ионное взаимодействие. Наличие в спектре гумата калия полосы, отвечающей свободным спиртовым гидроксидом, и высокое содержание калия в гумате ($22,7\%$ масс.) может отражать силы слабого взаимодействия ионов калия с макромолекулами гуминовых кислот адсорбционного типа.

Выводы: 1. Проведено доказательное отнесение наиболее интенсивных и функционально значимых полос ИК-спектров гуматов пелоидов; 2. Полученные результаты могут использоваться для разработки количественного определения ме-

таллов в гуминовых веществах с помощью ИК-спектроскопии; 3. Полученные в работе результаты являются необходимым базисом для создания препаратов с точно зафиксированной концентрацией ионов металлов, которые могут быть использованы в качестве биологически активной добавки для профилактики заболеваний субъектов, связанных с нарушением, металло лигандного гомеостаза.

Литература

1. Аввакумова Н. П. Биохимические аспекты терапевтической эффективности гумусовых кислот лечебных грязей: Монография. - Самара: ГП «Перспектива»; СамГМУ, 2002. – 124 с.
2. Аввакумова Н.П., Орлов Е.В., Кривошпалова М.А., Катунина Е.Е. Репаративное действие пелоидопрепаратов: сравнительные аспекты // Аллергология и иммунология. 2006. – Т. 7. – С. 147.
3. Савченко И.А., Корнеева И.Н., Лукша Е.А., Пасечник К.К. Биологическая активность гуминовых веществ: перспективы и проблемы их применения в медицине (обзор) / Журнал Меди-Аль. 2019. № 1. С. 54-60.