

УДК 547.918:549.6:543.42

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРИТЕРПЕНОВЫХ ГЛИКОЗИДОВ С ПЕРЛИТОМ

Яковишин Л.А.¹, Гришкова В.И.², Корж Е.Н.¹

¹Севастопольский национальный технический университет, Севастополь, Украина

²Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Украина

E-mail: chemsevntu@rambler.ru

Впервые методом ИК-Фурье-спектроскопии исследовано взаимодействие 3-*O*- α -*L*-рамнопиранозил-(1 \rightarrow 2)-*O*- α -*L*-арабинопиранозид хедерагенина (α -хедерина), его 28-*O*- α -*L*-рамнопиранозил-(1 \rightarrow 4)-*O*- β -*D*-глюкопиранозил-(1 \rightarrow 6)-*O*- β -*D*-глюкопиранозилового эфира (хедерасапонины С) и моноаммонийной соли глицирризиновой кислоты (глицирама) с перлитом. Межмолекулярное взаимодействие обусловлено образованием водородных связей и универсальным неспецифическим притяжением.

Ключевые слова. тритерпеновые гликозиды, α -хедерин, хедерасапонин С, глицирам, перлит, ИК-Фурье-спектроскопия.

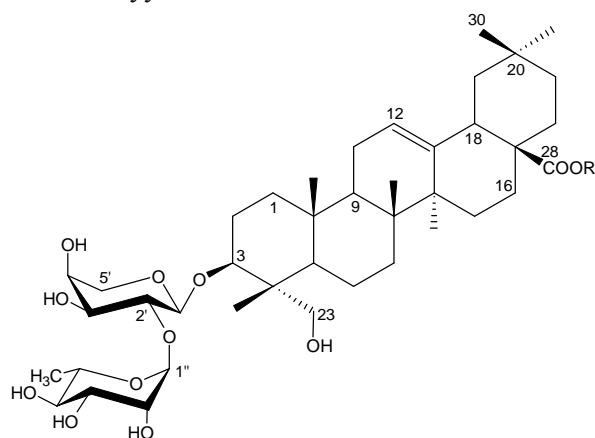
ВВЕДЕНИЕ

Перлит – это вулканическое стекло, состоящее главным образом из SiO₂ (65–75 %) и Al₂O₃ (10–16 %). Также присутствуют K₂O, Na₂O, Fe₂O₃, MgO, CaO и 2–5 % H₂O. Перлит химически инертен и не изменяет pH воды [1–4]. Его используют для изготовления строительных смесей (цемента, штукатурок и т.п.), в качестве наполнителя при дорожном строительстве, для получения тепло- и звукоизоляционных материалов. Вспученный перлит мелких фракций (фильтроперлит) нашел применение для фильтрации в пищевой, химической, нефтехимической и медицинской промышленности [2]. Перлит является адсорбентом для различных красителей, масел и других веществ [3–7]. Его широко применяют для создания искусственных почвенных субстратов [2, 8] и как твердый носитель различных гербицидов и удобрений [2].

В литературе отсутствуют сведения об особенностях физико-химического взаимодействия перлита с тритерпеновыми гликозидами. Поэтому в настоящей работе оно рассмотрено для преобладающих гликозидов плюща (рис. 1) α -хедерина (3-*O*- α -*L*-рамнопиранозил-(1 \rightarrow 2)-*O*- α -*L*-арабинопиранозид хедерагенина, гликозида **1**) и хедерасапонины С (3-*O*- α -*L*-рамнопиранозил-(1 \rightarrow 2)-*O*- α -*L*-арабинопиранозил-28-*O*- α -*L*-рамнопиранозил-(1 \rightarrow 4)-*O*- β -*D*-глюкопиранозил-(1 \rightarrow 6)-*O*- β -*D*-глюкопиранозид хедерагенина, гликозида **2**) [9], а также глицирама (моноаммонийной соли глицирризиновой кислоты, **GC**). Глицирризиновая кислота является главным тритерпеновым гликозидом солодки [10].

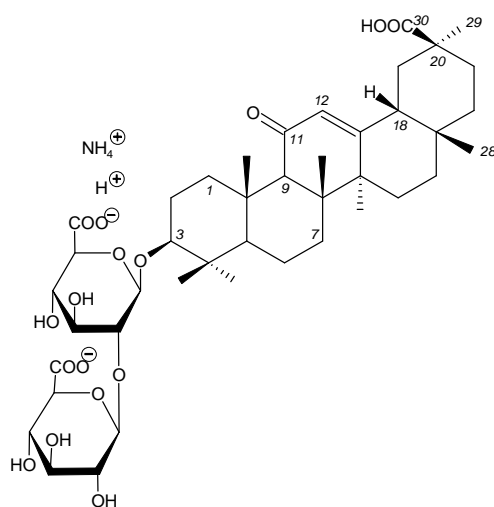
МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Гликозиды **1** и **2** выделяли из листьев плющей *Hedera taurica* Carr. и *Hedera canariensis* Willd. (Araliaceae Juss.) и подтверждали их строение по методикам, приведенным в работах [11, 12]. Использовали образец **GC** фирмы «Calbiochem» (США) и фильтрованный перлитовый порошок мелкий № 4 (ГОСТ 30566-98). Гликозиды и **GC** смешивали с перлитом в массовом соотношении 2:1. К полученной смеси добавляли смесь 70%-ного водного раствора C₂H₅OH и CHCl₃ в соотношении 3:1 по объему и перемешивали в течение 30–40 мин. Органические растворители отгоняли в вакууме.



1: R=H;

2: R=←βGlc_p-(6←1)-βGlc_p-(4←1)-αRha_p



GC

Рис. 1. Строение глицирама (**GC**) и гликозидов **1** и **2**.

ИК-спектры сняты на ИК-Фурье-спектрометре ИнфраЛИУМ® ФТ-02 (Россия) в суспензии в вазелиновом масле при разрешении 1 см^{-1} в диапазоне $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$.

ИК-спектр гликозида 1 (вазелиновое масло, ν , см^{-1}): ~ 3360 (ОН), 1696 (C=O), 1647 (C=C), 1341 (CH), 1304 (CH), 1268 (CH), 1234 (CH), 1207 (CH), 1141 (C–O–C, C–OH), 1075 (C–O–C, C–OH), 1050 (C–O–C, C–OH), 1029 (C–O–C, C–OH), 1009 (C–O–C, C–OH), 981 (C–O–C, C–OH, =CH).

ИК-спектр гликозида 2 (вазелиновое масло, ν , см^{-1}): ~ 3330 (ОН), 1729 (CO), 1647 (C=C), 1340 (CH), 1303 (CH), 1262 (CH), 1232 (CH), 1205 (CH), 1140 (C–O–C, C–OH), 1059 (C–O–C, C–OH), 1030 (C–O–C, C–OH), 981 (C–O–C, C–OH, =CH).

ИК-спектр GC (вазелиновое масло, ν , см^{-1}): $3600\text{--}3140$ (ОН, NH), $1720\text{--}1700$ (CO), 1650 (C(11)=O), 1590 (COO⁻), 1340 (CH), 1304 (CH), 1261 (CH), 1212 (CH), 1169 (C–O–C, C–OH), 1156 (C–O–C, C–OH), 1075 (C–O–C, C–OH), 1037 (C–O–C, C–OH), 979 (C–O–C, C–OH, =CH).

ИК-спектр перлита (вазелиновое масло, ν , см^{-1}): ~ 3390 (ОН), $1645\text{--}1620$ (ОН воды), 1205 (Si–O–Si, Si–O–Al), 1152 (Si–O–Si, Si–O–Al), 1040 (Si–O–Si, Si–O–Al), 1027 (Si–O–Si, Si–O–Al), 1011 (Si–O–Si, Si–O–Al), 785 (Al–O), 721 (Si–O), 668 (Si–O), 502 (Si–O, Al–O), 478 (Si–O), 466 (Si–O, Al–O), 451 (Si–O, Al–O).

ИК-спектр смеси перлита и гликозида 1 (вазелиновое масло, ν , см^{-1}): ~ 3390 (ОН), 1694 (C=O), 1648 (C=C), 1340 (CH), 1305 (CH), 1268 (CH), 1234 (CH), 1206 (CH), 1140 (C–O–C, C–OH, Si–O–Si, Si–O–Al), 1074 (C–O–C, C–OH, Si–O–Si, Si–O–Al), 1052 (C–O–C, C–OH, Si–O–Si, Si–O–Al), 1030 (C–O–C, C–OH, Si–O–Si, Si–O–Al), 1019 (C–O–C, C–OH, Si–O–Si, Si–O–Al), 1010 (C–O–C, C–OH, Si–O–Si, Si–O–Al), 982 (C–O–C, C–OH, =CH), $700\text{--}400$ (Si–O, Al–O).

ИК-спектр смеси перлита и гликозида 2 (вазелиновое масло, ν , см^{-1}): ~ 3380 (ОН), 1729 (CO), 1647 (C=C), 1338 (CH), 1307 (CH), 1153 (C–O–C, C–OH, Si–O–Si, Si–O–Al), 1030 (C–O–C, C–OH, Si–O–Si, Si–O–Al), $700\text{--}400$ (Si–O, Al–O).

ИК-спектр смеси перлита и GC (вазелиновое масло, ν , см^{-1}): ~ 3400 (ОН, NH), $1720\text{--}1700$ (CO), 1650 (C(11)=O), 1590 (COO⁻), 1340 (CH), 1307 (CH), 1260 (CH), 1211 (CH), 1169 (C–O–C, C–OH), 1157 (C–O–C, C–OH, Si–O–Si, Si–O–Al), 1045 (C–O–C, C–OH, Si–O–Si, Si–O–Al), 982 (C–O–C, C–OH, =CH), $700\text{--}400$ (Si–O, Al–O).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ИК-спектрах всех образцов при 2900 , 1460 и 1380 см^{-1} присутствуют интенсивные пики колебаний связей CH вазелинового масла. В спектрах гликозидов **1** и **2** в области $3330\text{--}3360 \text{ см}^{-1}$ обнаружены широкие интенсивные полосы валентных колебаний ОН-групп моносахаридных остатков. В ИК-спектре **GC** полоса колебаний связей ОН и NH найдена в области $3600\text{--}3140 \text{ см}^{-1}$. Валентные колебания связей с участием атомов кислорода (C–O–C, C–OH) в молекулах **GC** и гликозидов **1** и **2** проявляются в области $1200\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$. В области $1400\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$ находятся полосы поглощения деформационных колебаний связей CH. Связь C=O в карбоксильной группе гликозида **1** обнаружена при 1695 см^{-1} , в сложноэфирной группе CO–O молекулы гликозида **2** – при 1729 см^{-1} , в составе группы COO⁻NH₄⁺ **GC** – при 1590 см^{-1} , а в карбоксильных группах **GC** – при $1720\text{--}1700 \text{ см}^{-1}$.

Поглощение при 1647 см^{-1} у гликозидов **1** и **2** обусловлено тризамещенной двойной связью агликона хедерагенина. В спектре **ГС** связь $\text{C}(11)=\text{O}$ поглощает при 1650 см^{-1} .

В ИК-спектре перлита при $\sim 3390\text{ см}^{-1}$ проявляется широкая полоса поглощения валентных колебаний ОН-групп (рис. 2). Интенсивная полоса, отнесенная к асимметричным валентным колебаниям с участием связей Si-O-Si и Si-O-Al , найдена при 1040 см^{-1} . На высокочастотной стороне этой полосы проявляются менее интенсивные полосы при 1205 и 1152 см^{-1} . В области $1645\text{--}1620\text{ см}^{-1}$ находятся полосы деформационных колебаний ОН-групп. В области $800\text{--}400\text{ см}^{-1}$ обнаружено множество полос поглощения, соответствующих колебаниям связей Si-O-Si и Si-O-Al .

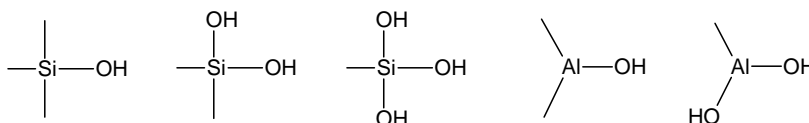


Рис. 2. Различные типы гидроксильных групп на поверхности перлита.

В ИК-спектре смеси гликозида **1** и перлита проявилась новая составная полоса поглощения 1019 см^{-1} , отнесенная к колебаниям связей C-O-C , C-OH , Si-O-Si и Si-O-Al . Отмечен незначительный сдвиг полосы 1027 см^{-1} перлита. В спектре смеси она обнаружена при 1030 см^{-1} . Максимум поглощения валентных колебаний гидроксильных групп в смеси наблюдается при $\sim 3390\text{ см}^{-1}$, что соответствует увеличению ν_{OH} гликозида **1** примерно на 30 см^{-1} .

В высокочастотной области ИК-спектра смеси гликозида **2** и перлита наблюдается смещение полосы поглощения валентных колебаний ОН-связей по сравнению с индивидуальными веществами. Кроме того, при образовании смеси с перлитом отмечен сдвиг полосы, соответствующей валентным колебаниям связей C-O-C и C-OH гликозида, на $+13\text{ см}^{-1}$. Индивидуальный гликозид имеет полосу поглощения при 1140 см^{-1} .

Связи C-O-C и C-OH **ГС**, а также Si-O-Si и Si-O-Al перлита, в ИК-спектре смеси **ГС**-перлит обнаружены в виде уширенной полосы при 1045 см^{-1} . В спектре смеси полоса, расположенная на высокочастотной стороне основной полосы при 1045 см^{-1} , проявляется при 1157 см^{-1} , т.е. $\Delta\nu$ для перлита составляет -5 см^{-1} . Для **ГС** отмечено смещение полосы с 979 до 982 см^{-1} в спектре его смеси с перлитом. Полоса поглощения 785 см^{-1} , характерная для индивидуального перлита, практически не проявилась в спектре его смеси с **ГС**. Полоса 3180 см^{-1} , присутствующая в спектре индивидуального **ГС**, в спектре смеси отсутствует.

Таким образом, при образовании смесей гликозидов и **ГС** с перлитом в ИК-спектрах в большинстве случаев наблюдается незначительное смещение соответствующих полос поглощения. Множество ОН-групп в молекулах гликозидов и **ГС** (рис. 1) обуславливает их взаимодействие с различными ОН-группами поверхности перлита (рис. 2) путем образования межмолекулярных водородных

связей (рис. 3). Отсутствие значительных смещений полос поглощения в ИК-спектрах также указывает на наличие универсального неспецифического взаимодействия (дисперсионное и индукционное притяжение), встречающегося при адсорбции [13].

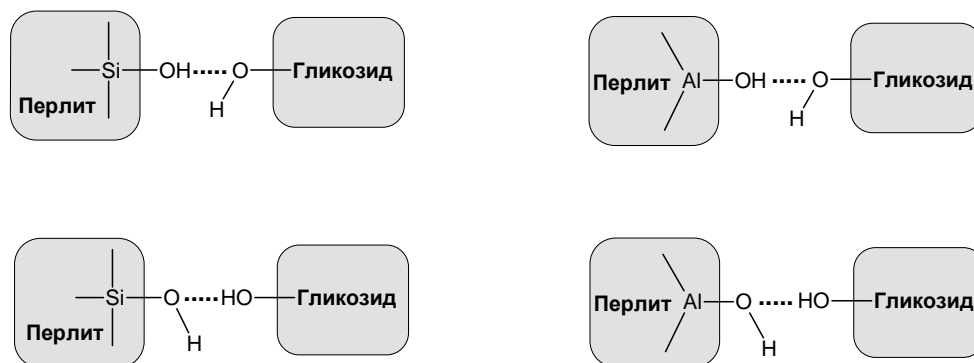


Рис. 3. Возможное образование водородных связей с участием групп OH гликозидов и перлита.

ВЫВОДЫ

1. Впервые методом ИК-Фурье-спектроскопии исследовано взаимодействие **ГС** и гликозидов **1** и **2** с перлитом.
2. Показано, что в ИК-спектрах наблюдается сдвиги полос поглощения связей OH, C–O–C, C–OH, Si–O–Si и Si–O–Al.
3. Межмолекулярное взаимодействие обусловлено образованием водородных связей с участием OH-групп гликозидов и силанольных и Al–OH-групп поверхности перлита, а также универсальным неспецифическим притяжением.

Список литературы

1. Dogan M. Electrokinetic properties of perlite / M. Dogan, M. Alkan, U. Cakir // J. Coll. Interf. Sci. – 1997. – Vol. 192. – P. 114–118.
2. Обзор рынка перлита в СНГ. – М.: ИнфоМайн, 2010. – С. 10.
3. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite / M. Dogan, M. Alkan, A. Türkyilmaz, Y. Özdemir // J. Hazardous Mater. – 2004. – Vol. B109. – P. 141–148.
4. Dogan M. Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite / M. Dogan, M. Alkan // Chemosphere. – 2003. – Vol. 50. – P. 517–528.
5. Vijayakumar G. Adsorption, kinetic, equilibrium and thermodynamic studies on the removal of basic dye rhodamine-B from aqueous solution by the use of natural adsorbent perlite / G. Vijayakumar, R. Tamilarasan, M. Dharmendirakumar // J. Mater. Environ. Sci. – 2012. – Vol. 3. – P. 157–170.
6. Roulia M. Sorption characterization of a cationic dye retained by clays and perlite / M. Roulia, A.A. Vassiliadis // Micropor. Mesopor. Mater. – 2008. – Vol. 116. – P. 732–740.
7. Equilibrium sorption of crude oil by expanded perlite using different adsorption isotherms at 298.15 K / A. Alihosseini, V. Taghikhani, A.A. Safekordi, D. Bastani // Int. J. Environ. Sci. Tech. – 2010. – Vol. 7. – P. 591–598.

8. Борисовская Е.А. Использование природных и синтетических материалов в качестве компонентов искусственных почвенных субстратов (обзор) / Е.А. Борисовская, В.В. Федотов // Наук. вiсник НГУ. – 2011. – № 1. – С. 84–88.
9. Hostettmann K. Saponins / K. Hostettmann, A. Marston. – Cambridge: Cambridge University Press, 1995. – 548 p.
10. Солодка: Биоразнообразие, химия, применение в медицине / [Г.А. Толстикова, Л.А. Балтина, В.П. Гранкина и др.]. – Новосибирск: Гео, 2007. – 311 с.
11. Тритерпеновые гликозиды *Hedera taurica* I. Строение таурозида E из листьев *Hedera taurica* / А.С. Шашков, В.И. Гришковец, А.А. Лолойко [и др.] // Химия природ. соедин. – 1987. – № 3. – С. 363–366.
12. Тритерпеновые гликозиды *Hedera canariensis* I. Строение гликозидов L-A, L-B₁, L-B₂, L-C, L-D, L-E₁, L-G₁, L-G₂, L-G₃, L-G₄, L-H₁, L-H₂ и L-I₁ из листьев *Hedera canariensis* / В.И. Гришковец, Д.Ю. Сидоров, Л.А. Яковичин [и др.] // Химия природ. соедин. – 1996. – № 3. – С. 377–383.
13. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии / А.В. Киселев. – М.: Высш. шк., 1986. – 360 с.

Яковичин Л.О. Фізико-хімічна взаємодія тритерпенових глікозидів з перлітом / Л.О. Яковичин, В.І. Гришковець, О.М. Корж // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2012. – Т. 25 (64), № 2. – С. 294-299.

Уперше методом ІЧ-Фур'є-спектроскопії досліджено взаємодію 3-*O*- α -*L*-рамнопіранозил-(1 \rightarrow 2)-*O*- α -*L*-арабінопіранозиду хедерагеніну (α -хедерину), його 28-*O*- α -*L*-рамнопіранозил-(1 \rightarrow 4)-*O*- β -*D*-глюкопіранозил-(1 \rightarrow 6)-*O*- β -*D*-глюкопіранозилового естеру (хедерасAPONІНУ С) та моноамонійної солі гліцирризинової кислоти (гліцираму) з перлітом. Міжмолекулярна взаємодія обумовлена утворенням водневих зв'язків і універсальним неспецифічним притяганням.

Ключові слова. тритерпенові глікозиди, α -хедерин, хедерасAPONІН С, гліцирам, перліт, ІЧ-Фур'є-спектроскопія.

Yakovishin L.A. Physico-chemical interaction of the triterpene glycosides with perlite / L.A. Yakovishin, V.I. Grishkovets, E.N. Korzh // Scientific Notes of Taurida V. Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2012. – Vol. 25 (64), No. 2. – P. 294-299.

Using a method of FT-IR-spectroscopy, the interaction of hederagenin 3-*O*- α -*L*-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 2)-*O*- α -*L*-arabinopyranoside (α -hederin), its 28-*O*- α -*L*-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-*O*- β -*D*-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 6)-*O*- β -*D*-glucopyranosyl ester (hederasaponin C), and monoammonium glycyrrhizinate (glycyram) with perlite was investigated for the first time. Intermolecular interaction is caused by formation of hydrogen bonds and universal nonspecific attraction.

Keywords. triterpene glycosides, α -hederin, hederasaponin C, glycyram, perlite, FT-IR-spectroscopy.

Поступила в редакцію 10.05.2012 г.