КЫРГЫЗ РЕСПУБЛИКАСЫНЫН УЛУТТУК ИЛИМДЕР АКАДЕМИЯСЫ
ХИМИЯ ЖАНА ФИТОТЕХНОЛОГИЯЛАР ИНСТИТУТУ

КЫРГЫЗ РЕСПУБЛИКАСЫНЫН БИЛИМ БЕРҮҮ ЖАНА ИЛИМ МИНИСТРЛИГИ
ОШ МАМЛЕКЕТТИК УНИВЕРСИТЕТИ

Диссертациялык совет Д. 02.17.561

Кол жазма укугунда
УДК: 547: 631.872 (575.2) (043.3)

ЛИ СЕРГЕЙ ПАВЛОВИЧ

МОДИФИКАЦИЯЛАНГАН ГУМУС ЗАТТАРЫНЫН СТРУКТУРАЛЫК ФРАГМЕНТТЕРИН, РЕАКЦИЯГА ЖӨНДӨМДҮҮЛҮГҮН ЖАНА УУСУЗДАНДЫРУУ КАСИЕТТЕРИН ИЗИЛДӨӨ

02.00.03 – ОРГАНИКАЛЫК ХИМИЯ
02.00.04 – ФИЗИКАЛЫК ХИМИЯ

Химия илимдеринин доктору окумуштуулук даражасын изденип алуу үчүн жазылган диссертациясынын

АВТОРЕФЕРАТЫ

БИШКЕК 2017

Иш Ж..Баласагын атындагы Кыргыз улуттук университетинин ЮНЕСКОнун физикалык жана коллоиддик химия кафедрасында жана КР УИАнын химия жана химиялык технология институтунун биофизикалык химия лабораториясында аткарылган.

Илимий консультант: КР УИА нын академиги, химия илимдеринин доктору, профессор
Жоробекова Шарипа Жоробековна

Расмий оппоненттер: химия илимдеринин доктору, профессор
Сейлханова Гүльзия Амангельдыевна

химия илимдеринин доктору,
РИА мүчө-корреспанденти
Братская Светлана Юрьевна

химия илимдеринин доктору,
профессор
Джаманбаев Женис Анаркулович

Жетектөөчү мекеме: **Россия илимдер академиясынын Сибирь бөлүмүнүн көмүр жана көмүр федералдык изилдөө борборунун көмүр химиясы жана химиялык материал тануу институту**
(Кемерово ш.)

Коргоо 2018 жылдын «31» январда саат 10^{00} КР УИА нын химия жана фитотехнологиялар Институтуна, КР билим берүү жана илим Министрлигинин Ош мамлекеттик университетине караштуу Д 02.17.561 диссертациялык кеңештин жыйынында болот, дареги: 720071, Бишкек ш., Чүй пр., 267.

Диссертация менен КР УИАнын Борбордук илимий китепканасынан таанышууга болот, дареги: 720071, Бишкек ш., Чуй пр., 265а жана диссертациялык кеңештин сайтта: ds0217561.umi.ru

Автореферат 2017 жылдын «29» декабрда таркатылды

Диссертациялык кеңештин окумуштуу катчысы,
химия илимдеринин кандидаты,
улуу илимий кызматкер Камбарова Г.Б.

Изилдөөнүн жалпы мүнөздөмөсү

Изилдөө ишинин актуалдуулугу. Азыркы замандагы сейрек кезигүүчү технологияларды жана инженердик долбоорлорду иштеп чыгып колдонуу, айлана чөйрөнү кескин чегине жеткен деңгээлдеги булгоого алып келүүдө. Негизги булгоочу заттар болуп өнөр жай ишканаларынын калдыктарындагы оор металлдар, полихлордуу жана полиядролуу ароматтык углеводороддор, нефтидеги углеводороддор жана аларды кайра иштетүүдө пайда болгон продуктулар, пестициддер, гербициддер жана агрардык өндүрүштө колдонулуучу өсүмдүктөрдү коргоочу химиялык каражаттар эсептелет. Химиялык булгануу жаратылыш биогеоценоздорго тескери таасирин тийгизет, кээ бир учурларда болсо алардын толук бузулушуна алып келет. Бузулган биогеоценоздордун кадимки тиричилигин калыбына келтириш үчүн булганган объектилерге детоксикация жүргүзүү керек, анын ийгиликтүүлүгү көп учурда колдонулуучу детоксикациялоочу агенттердин эффективдүүлүгүнө көз каранды болот.

Азыркы убакта топурактар үчүн көп сандагы антидоттор, сорбенттер жана ремедирлөөчү агенттер белгилүү. Антидоттор өтө эффективдүү, бирок алар токсиканттардын кээ бир класстарына гана селективдүү таасир этип, топурактардын экинчилик булгануусуна алып келиши мүмкүн. Сорбенттер (мисалы, активдештирилген көмүр, цеолиттер) булгоочу заттарды физикалык сорбция механизми боюнча байланыштырып, алардын биологиялык таасирин төмөндөтөт, бирок биологиялык биримдүүлүктүн аракеттенүүсүнө инерттүү болуп кала берет. Мелиоранттар (акиташ, гипс) топурактын химиялык режимин жакшыртууга түрткү берет, оор металлдарды белгилейт, бирок органикалык токсиканттарга ынактыгы төмөн болот.

Ушуга байланыштуу бир жагынан комплекстүү жана эффективдүү таасир этүүчү, экинчи жагынан спецификалык касиетке ээ болуучу детоксиканттарды иштетип чыгуу проблемасы өтө актуалдуу болуп турат. Бул проблеманы чечүүнүн өтө эле оптималдуу варианты катарында жаратылыш объектилеринде кезигүүчү материалдардын негизинде айлана чөйрөгө белгилүү даражада оң таасирин тийгизүүчү детоксиканттарды алууну кароого болот. Мындай көз караш боюнча жаратылышта кеңири тарап, кеңири катардагы экологиялык милдеттерди аткарган, алардын ичинен өзгөчө маниге ээ болгону булганган объектилерге протекторлук таасир тийгизген гумус заттары (ГЗ) өзгөчө кызыгууну туудурат. Гумус заттары үчүн экологиялык процесстерге комплекстик таасир тийгизүү мүнөздүү, анткени бул бирикмелер көп функционалдуулугу менен айырмаланат. Ушуну менен бирге гумус заттарынын детоксицирлөөчү материалдар катарында практикада багыттуу колдонулушуна, алардын спецификалык таасиринин мүмкүндүгү тууралуу маалыматтын

чектелүү болуусу тоскоолдук кылууда. Гумус заттары азыркы илимий түшүнүк боюнча полимолекулалык ассоциаттар түрүндөгү супрамолекулалык ансамблдер (агрегаттар) катары каралат. Супрамолекулалык парадигманын натыйжасынан ГЗ негизинде алынган детоксиканттардын реакцияга жөндөмдүүлүгүн жана функционалдык өзгөчөлүгүн химиялык булганткычтарды молекулалык жактан аныктоо менен байланышы керек экендигин күтүүгө болот.

Ушуга байланыштуу бул иште жогоруда көрсөтүлгөн актуалдуу проблема байланыштыруучу субстратка (уулуу затка) жогорку ынактыкты аныктоочу структуралык фрагменттер менен байытылган супрамолекулалык гуминдик рецепторлорду алуу үчүн гумус заттарын багыттуу модификациялоо жолу менен чечилди.

Диссертациянын темасынын ири илимий (долбоорлор) программалар менен байланышы. Диссертациянын темасы эл аралык илимий-техникалык борбордун көзөмөлү астында аткарылган: КР-993.2 «Өсүмдүктөрдү коргоону жана азыктандырууну оптималдаштыруу үчүн жогорку эффективдүүлүкө ээ болгон биологиялык каражаттарды иштеп чыгуу», КР-964 «Гумин заттарынын жана алардын туундуларынын негизинде комплекстүү таасир этүүчү детоксиканттарды алуу» аттуу эл аралык долбоорлор менен байланышкан.

Дисссертациялык иш Ж.Баласагын атындагы КУУнун ЮНЕСКОнун физикалык жана коллоиддик химия кафедрасынын илим изилдөө иштеринин пландары менен дагы байланышкан.

Иштин максаты: химиялык булгоочуларга комплекстүү жана атайын детоксицирлөөчү таасир этүүгө жөндөмдүү болгон супрамолекулалык гумин препараттарын иштеп чыгуу. Коюлган максатка жетүү үчүн төмөнкү маселелер чечилди:

-супрамолекулалык гумус заттарынын жалпы массасынан доминанттык структуралык фрагменттер менен мүнөздөлүүчү айрым компоненттери бөлүнүп алынды;

-айрым химиялык булгоочуларга тандалма таасир этүүчү функционалдык топторду жана атомдук топчолорду молекулалардын курамына киргизүү жолу менен гумин кислоталарын химиялык модификациялоо иш жүзүнө ашырылды;

-баштапкы гумин кислоталарынын үлгүлөрүн максатка багытталган трансформациясынын (кычкылдантуу, криоиштетүү) продуктылары алынды;

-алынган гуминдик препараттардын структуралык фрагменттерин идентификациялоо жүргүзүлдү жана бул структураларда салынган химиялык маалымат детерминделди;

-гумин препараттарынын металл иондоруна ($UO_2^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}$) карата сорбциялык жана комплекс пайда кылуу касиеттери изилденди. Пайда болгон комплекстердин туруктуулук константасынын ($К_{тур}$) жана препараттардын адсорбция константасынын ($К_{адс}$) чоңдуктары эсептелди;

-гумин препараттарынын иондук теңдештигине, металлдардын иондорунун гидролиз процесстериндеги бөлүкчөлөрдүн формасына жана курамына тийгизген таасири изилденди. Бөлүкчөлөрдүн рНтын кеңири аралыгында болушунун чек арасы аныкталды;

-атразиндин гумин препараттары менен байланышуу процесстери суу чөйрөсүндө изилденди. Байланыш константаларынын ($К_б$) чоңдуктары жана алардын гумин препараттарынын мүнөздүү касиееттерине, концентрациясына, эритменин иондук күчү менен рНна көз карандуулугу аныкталды;

-гумин препараттарынын атразиндин суу чөйрөсүндөгү гидролизине тийгизген катализдик таасири изилденди. Каталитикалык реакциянын кинетикалык параметрлери эсептелди;

-ар түрдүү тесттерди колдонуу менен гумин препараттарынын детоксицирлөөчү жана өсүмдүктөрдүн өсүшүн стимулдаштыруучу касиеттерине лабораториялык сынак өткөрүлдү; Химиялык булгоочулардын ($UO_2^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}$, атразин) детоксикациясынын физико-химиялык параметрлери эсептелди.

Диссертациялык иште баяндалган изилдөөнүн жыйынтыктары **«Гумин рецепторлорун камтыган супрамолекулалык системалардагы молекулалык таанып билүү»** аттуу жаңы илимий багыттын өнүгүшүнө негиз болот. Химиялык булгоочу заттарды байланыштыруу үчүн гуминдик супрамолекулалык рецептор катары каралуучу гуминдик препараттар алынды жана практикада колдонууга сунушталды.

Иштин илимий жаңылыгы: Кычкылданган күрөң көмүрдөн экстракция, фракциялаштыруу, кычкылдантып жана криогендик кайра иштетүү методдорун колдонуу менен жана реакцияга жөндөмдүү айрым функционалдык топтору менен атомдук топчолорду молекулаларына киргизүү жолу менен биринчи жолу химиялык булгоочу заттарды байланыштырууга жөндөмдүү болгон супрамолекулалык рецептор катары эсептелүүчү гумин препараттары алынды.

Химиялык булганткычтарга гумин препараттарынын таасир этишиндеги детерминирленген структуралык фрагменттердин ролу аныкталды.

Супрамолекулалык гуминдик рецептор тарабынан $UO_2^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}$ иондорун ошондой эле атразинди таанып билүүсүнө сапаттык жана сандык баа берилди.

Сандык баага металлкомплекстердин алмашуу константынын ($К_{алм}$), адсорбциялык константынын ($К_{адс}$), туруктуулук константанын ($К_{тур}$) жана атразиндин гумин препараттары менен байланыш костантасынын эсептелген чоңдуктары негиз болду. Супрамолекулалык деңгээлде экотоксиканттарды байланыштыруу процесстериндеги химиялык маалыматтарга баа берүү ИК-, ^{1}H жана ^{13}C-ЯМР, STД-ЯМР спектроскопия методдору менен алынды.

Гумин препараттарынын уулуу эмес гидроксиатразинди пайда кылуу менен жүргөн атразиндин гидролизине каталитикалык таасир этүүсү изилденди. Каталитикалык реакциянын кинетикалык параметрлери эсептелди жана берилди.

Иште каралган булгоочу заттарды гумин препараттары менен детоксикациялоо коэффициенти (Д) жана байланышуунун токсикологиялык коэффициенти ($К_{ос}^{Д}$) аныкталды.

Алынган натыйжалардын практикалык маанилүүлүгү. Изилдөөнүн жыйынтыктары ААК «Биохиммаш» (Россия) детоксиканттарды алуу үчүн пилоттук установканы конструкциялоодо жана технологияны масштабдоодо пайдаланды.

Диссертациянын материалдарын химия факультетинин студенттери үчүн жаратылыш полимерлеринин негизинде функционалдык материалдарды алуу методдору боюнча лекция окууда колдонууга сунуштоого болот.

Гуминдик препараттарды биотестирлөөнүн иштелип чыккан протоколдору жана гуминдик рецепторлор менен детоксикациялоо боюнча алынган жыйынтыктар биологиялык жана экологиялык сабактардын лабораториялык практикаларында колдонулушу мүмкүн.

Диссертациянын коргоого алып чыга турган негизги жоболору:

Гуминдик супрамолекулалык рецепторлорду алуу (комплекстик таасир этүүгө жөндөмдүү, бир эле убакытта айрым химиялык булганткычтарга (UO_2^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+} иондорго, атразинге) ынактыгы басымдуу болгон гуминдик препараттарды алуу.

Химиялык анализдердин жана доминанттык гумин препараттарды физикалык методдор менен идентификациялоонун жыйынтыктары.

UO_2^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+} иондорго карата гуминдик препараттардын сорбциялык жана комплекс пайда кылуучу касиеттерин мүнөздөө. Алмашуу константасынын ($К_{ал}$), сорбциялоо константасынын ($К_{адс}$), комплекстердин туруктуулук константасынын ($К_{тур}$) эсептелген маанилери. Бул чоңдуктарга түрдүү факторлордун (pH, сорбенттин толуктоо даражасы жана металлдын жаратылышы) таасири.

Атразиндин гумин препараттары менен суу чөйрөсүндө түрдүү шарттарда байланышын изилдөөнүн жыйынтыктары. Байланыш константаларынын ($К_б$) чоңдуктары жана алардын гумин прапараттарынын концентрациясына, эритменин pH-на жана иондук күчүнө болгон көз карандылыгы.

Атразиндин суу чөйрөсүндөгү уулуу эмес гидроксиатразинди пайда кылуу гидролиз реакциясына гумин препараттарынын каталитикалык таасири. Каталитикалык реакциянын кинетикалык параметрлери.

Металл иондору жана атразиндин гуминдик препараттар менен детоксикацияланышынын физико-химиялык параметрлери. Детоксикация коэффициенттеринин (Д) жана байланышуунун токсикологиялык константаларынын ($К_{ос}^{Д}$) чоңдуктары.

Химиялык булгоочулардын гуминдик препараттар менен байланыш процесстерин молекулалык түрдө таанып билүүгө сандык жана сапаттык баа берүү. Гуминдик рецепторлордун жана булгоочулардын структурасындагы химиялык маалыматты супрамолекулалык денгээлде идентификациялоо.

Изденүүчүнүн жеке салымы. Илимий проблеманы фолмулировкалоо жана изилдөөнун негизги багытын тандоо, эксперименттерди жүргүзүүнүн методикасын жана анын аппаратуралык жабдылышын иштеп чыгуу, эксперименттерди тикеден-тике жүргүзүү, гуминдик детоксиканттарды алуу боюнча технологиялык схеманы жана пилоттук жолду иштеп чыгуу, жыйынтыктарды талкуулоо жана аларды илимий түрдө жарыялоо.

Иштин апробациясы. Диссертациянын негизги жыйынтыктары боюнча «XXI кылымдын чегиндеги илимий приоритеттер жана техналогиялар» аттуу 2-эл аралык илимий конференцияда (Алмата, 2004) микромолекулалык комплекстер боюнча ЮПАК 12-эл аралык конференцияда (ММС-12, Фукуока, Япония 2007), жалпы жана колдонмо химия боюнча XVIII Менделеевдик съезде (Москва, 2007), гумин заттарын изилдөө коомунун 14-эл аралык конферанциясында (IHSS-14, Москва, 2008), булганган топурактар боюнча (ConSoil 2008, Милан, Италия, 2008) эл аралык конференцияда, айлана чөйрөнүн булганышы жана анын тиричиликке таасири боюнча 15-эл аралык симпозиумда «Жаштар жана химиядагы инновациялар» аттуу студенттердин жана жаш окумуштуулардын 1-эл аралык илимий практикалык конференциясында (Алмата, 2011) «Туруктуу дүйнөнүн кызыкчылыгы үчүн экосистеманы коргоо» аттуу (SETAC 2011, Милан, Италия, 2011) SETACтын 21-конференциясында, «21-кылымдын радиациялык коопсуздугунун проблемалары» аттуу эл аралык конференцияда (Ереван, Армения, 2012) докладдар жасалды.

Жарыялоолор. Диссертациянын маттериалдары боюнча 52 илимий иштер жарыяланды, алардын ичинде КР ЖАК тизмесине кирген рецензиялануучу илимий басылыштарда 8 илимий статьялар, Web of Science, РИНЦ, 2 монография.

Диссертациянын көлөмү жана түзүлүшү. Диссертация кириш сөздөн, 4 главадан, корутундулардан, 300 булакты камтыган адабияттын тизмесинен, компьютерде терилген 231 бет турат, 49 сүрөттөрдү, 54 таблицаларды камтыйт.

Диссертациянын негизги мазмуну

1-Глава. Адабияттык обзор гумус заттарынын (ГЗ) касиеттери, молекулалык түзүлүшү жана курамы жөнүндөгү азыркы көз караштарды баяндоого арналган жана өзүнө 3 бөлүмдү камтыйт.

Биринчи бөлүмдө адабияттын жана өздүк маалыматтардын негизинде гумус заттарынын пайда болуу процесстери каралып, алардын фундаменталдык касиеттери (курамынын стехиометриялык эместиги, түзүлүшүнүн регулярдуу эместиги, структуралык элементтеринин гетерогендүүлүгү жана полидисперстүүлүгү) баяндалат. Гумус заттарынын химиясында молекула деген түшүнүк молекулалык ансамбль деген түшүнүккө айланганы көрсөтүлгөн. Жалпы жонунан гумус заттарын биосферадагы органикалык заттардын гидролитикалык, кычкылдануу-калыбына келүү жана каталитикалык айлануусунун натыйжасында пайда болуучу супрамолекулалык ансамблдер (агрегаттар) катары кароо сунушталган. Гумус заттарынын молекулалык түзүлүшүндө «ароматикалык каркас» деп аныкталуучу структуралык блоктордун жана алифатикалык жаратылыштагы перифериялык чынжырдын болушу мүнөздөп көрсөтүлдү. Гумус заттарынын молекулалык түзүлүшүн жана структуралык фрагменттерин баяндоо үчүн түрдүү изилдөөчүлөр тарабынан сунушталган моделдер каралды.

Экинчи бөлүк гумин заттарынын модификациясын жана реакцияга жөндөмдүүлүгүн баяндоого арналган. Гумин заттарынын суутектик, донордук-акцептордук, электростатикалык байланыштарды пайда кылууга жана сорбциялык процесстерге активдүү катышууга жөндөмдүүлүгү көрсөтүлгөн. Металл иондорунун гумус кислоталарындагы функционалдык топтор менен координациялык байланыштарды түзүшү каралган. Органикалык булгоочу заттардын (полиядролуу ароматтык углеводороддор, триазиндик гербициддер) гумус кислоталары менен байланышуу процесстери баяндалып жазылган. Бул процесстерде байланыш константасынын чоңдуктарын эсептөө методдору көрсөтүлгөн. Байланыш константасына жана гумус кислоталары менен байланышкан органикалык булгоочу заттардын санына, чөйрөнүн pHнын, иондук күчүнүн, гумус заттарынын динамикалык касиеттеринин таасири жөнүндөгү болгон маалыматтар талкууланды. Гумус заттары өзүнүн химиялык

түзүлүшүнө жараша химиялык жана физикалык модификацияга кабылат, натыйжада макромолекулалар, бул же тигил реагенттерге жакындыгын көрөтүүчү структуралык элементтер менен байышы мүмкүн.

Үчүнчү бөлүктө гумус заттарынын экологиялык процесстерге катышы жана мааниси каралган. Гумус заттарынын биосферадагы өтө маанилүү функциялары (аккумулятивдик, регулятордук, транспорттук, физиологиялык, протектордук) жазылган. Гумус заттарынын протектордук касиеттери өзгөчө көңүл бурууга татыктуу. Гумус заттары химиялык булгоочу заттардын ууландыргычтыгын азайтууга таасир этет. Булгоочу заттардын гумус заттары менен детоксикацияланышы токсикантты (уу затты) түздөн-түз байланыштыруунун жана токсиканттарды трансформациялоо процессине таасир этүүнүн натыйжасында жүрүшү мүмкүн, натыйжада анын активдүүлүгү толук же бир аз жоюулат. Түрдүү типтеги экотоксиканттардын жаратылыш чөйрөсүндө жүрүм турумуна гумус заттарынын таасирин изилдөө жана алардын негизинде жаңы атайын ремедиациялык колдонууга ээ болгон материалдарды алуу айлана чөйрөнүн химиясындагы динамикалык түрдө өнүгүп жаткан актуалдуу багыттар экендиги көрсөтүлдү.

2-Глава. Гумин препараттарын алуу, алардын химиялык курамын жана структуралык фрагменттерин мүнөздөө. Гумин заттарын модификациялоо аларды супрамолекулалык ансамблдын жалпы массасынан бөлүп алуу, макромолекулаларды кычкылдандыруу жана криогендик иштетүү менен багыттуу трансформациялоо ошондой эле молекулалардын курамына кеңири спектрдеги химиялык булгоочулардын кээ бир өкүлдөрүнө тандалма таасир этүүчү реакцияга жөндөмдүү функционалдык топторду же атомдук топчолорду киргизүү жолу менен ишке ашырылды. Төмөнкү гуминдик препараттар: гумин кислоталары (ГК), фульвокислоталар (ФК), гиматомелан кислоталары (ГМК), кычкылданган гумин кислоталары (ОГК), криоструктуралашкан гумин кислоталары (КГК), формилирленген (карбонилденген) гумин кислоталары (ФГК), гумин кислоталарынын азот тундуулары (NГК) алынды. Гумин препараттарынын элементтик курамы («Карло Эрба» анализатору) аныкталып, атомдук катыштары жана кычкылдануу даражасы (ω) эсептелди. Гумин заттарынын изилденген препараттарынын түзүлүшүндөгү элементтердин катышуу үлүштөрүнүн айырмачылыгы аныкталды (1-табл.).

1- таблица - Гумин препараттарынын мүнөздөмөсү

Препарат	Нымдуулук, %	Күлдүүлүк, %	Элементтик курамы										Атомдук катышы		ω
			Массалык проценти					Атомдук проценти							
			C	H	N	S	O	C	H	N	S	O	H/C	O/C	
ГК	8,97	5,10	63,93	4,07	1,17	0,33	30,50	46,74	35,73	0,70	0,09	15,20	0,76	0,32	-0,05
ФК	7,80	4,40	61,62	4,27	1,05	0,30	32,76	44,53	37,06	0,60	0,08	17,70	0,83	0,32	-0,03
ГМК	7,70	0,55	63,32	5,30	0,70	0,30	30,17	42,19	42,39	0,40	0,07	15,02	1,00	0,35	-0,29
ОГК	9,80	3,16	62,18	4,40	0,82	0,22	32,80	44,31	37,62	0,51	0,05	17,52	0,84	0,39	-0,06
КГК	13,10	4,85	63,70	4,17	1,17	0,33	30,73	46,19	36,28	0,70	0,09	16,74	0,78	0,36	-0,06
ФГК	14,11	4,73	63,40	4,12	1,00	0,30	31,18	46,20	36,05	0,61	0,07	17,06	0,78	0,37	-0,04
NГК	8,40	4,60	60,30	4,20	4,80	0,28	30,47	43,76	36,61	2,96	0,07	16,56	0,83	0,37	-0,08

ГЗ структурасындагы алифатикалык фрагменттердин өлчөмүн мүнөздөөчү Н/С катышынын максималдуу чоңдугу ГМКда байкалат. Н/С жана О/С төмөндөшү, гумин заттарынын молекуласындагы ароматтык структуралардын үлүшүнүн көбөйүшү менен коштолот. О/С катышынын өтө чоң мааниси ФК жана ОГК тиешелүү. Бул болсо гумин препараттарынын ушул үлгүлөрүнүн структурасына кычкылтек кармоочу функционалдык топтордун өтө олуттуу салымын күбөөлөйт. Бардык препараттар ω тескери маанилери менен мүнөздөлөт. Өтө калыбына келген ГМК болуп саналат (ω=−0,29). Жалпы кабыл алынган методдор боюнча анализделген функционалдык топтордун жыйынтыктарында (2-табл.) көрсөтүлгөндөй, карбоксил топторунун өтө жогорку өлчөмү менен ОГК айырмаланат. Салыштырмалуу катарда ОГКда кычкылтек кармоочу бөлөк функционалдык топтордун (фенолдук жана карбонилдик) максималдуу өлчөмү табылган. ГК, КГК жана NГК үчүн фенолдук топтордун окшош өлчөмү (2,40− 2,76 ммоль/г) мүнөздүү. ФК, ФГК жана ОГК (2-табл.) карбонилдик топтордун жогорку өлчөмүнө. ГП молекулаларында 68,46% дан 97,80% га чейинки кычкылтек функционалдык топтордун үч тибинин: карбоксилдик, фенолдук, карбонилдик ортосунда бөлүштүрүлгөн. Кычкылтектин калган бөлүгү кычкылтек кармоочу эфирдик, татаал эфирдик, спирттик, метоксилдик топчолор менен берилген бөлөк структуралык фрагменттерге таандык. Мындан тышкары ГПнын молекулалык түзүлүшүнүн ядролук бөлүгүндө хинондук фрагменттер жана кычкылтек кармоочу гетероциклдуу структуралардын болушу мүмкүн. Структуралык фрагменттин бул бөлүгүнө кирүүчү кычкылтектин салыштырмалуу жогорку өлчөмү ГМК менен NГК үчүн байкалат. Функционалдык топтордун курамына кирүүчү кычкылтектин (процент менен туюнтулган) салмактык үлүшү боюнча изилденген гуминдик препараттар төмөнкү катарда жайланышат: ОГК>ФК>КГК>ГК>NГК>ФГК>ГМК.

2-таблица - Гумин препараттардын функционалдык топторунун мүнөздөмөсү

Препарат	Курамы ,%						Кычкылтектин функционалдык топтордун ортосунда бөлүштүрүшү, %				Кычкылтектин жалпы өлчөмү, %	өлчөмүндөгү санынан функционалдык топтордогу кычкылтектин үлүшү.,	Башка структуралык фрагменттерге кируучу кычкылтектин үлүшү, %
	СООН		Ar–OH		C=O		Эсепке алынган кычкылтек , %	СООН	Ar–OH	C=O			
	ммоль/г	%	ммоль/г	%	ммоль/г	%							
ГК	5,38	24,21	2,64	4,48	1,44	4,03	23,69	17,18	4,21	2,30	30,50	78,49	21,51
ФК	5,81	26,15	3,90	6,63	2,65	7,42	29,03	18,56	6,24	4,23	32,76	88,64	11,38
ГМК	5,00	22,50	1,94	3,29	1,63	4,56	21,66	15,97	3,09	2,60	30,17	71,79	28,20
ОГК	6,52	29,34	4,08	6,94	2,96	8,28	32,08	20,83	6,53	4,72	32,80	97,80	2,20
КГК	5,40	24,30	2,76	3,69	1,60	4,48	24,21	17,25	4,41	2,55	30,73	78,78	21,21
ФГК	5,34	24,03	2,40	4,08	1,85	5,18	23,85	17,06	3,84	2,95	31,18	79,02	20,38
NГК	4,61	20,74	2,40	4,08	1,44	4,03	20,86	14,72	3,84	2,30	30,47	68,46	31,53

Гуминдик препараттарды Нойестин методун колдонуп потенциометрлик титрлөөнүн жыйынтыгы боюнча жана алгебралык (классикалык) методду колдонуу менен кислоталык функционалдык топтордун иондошуу константаларынын ($K_{ион}$) маанилери pH-тын белгилүү интервалында эсептелди. ГП көп кислоталык функционалдык топторго ээ, алардын иондошуу константаларынын мааниси кеңири чекте өзгөрүлөт (3-табл.). Бир эле типтеги кислоталык топтордун эсептелген $K_{ион}$ чоңдуктарынын айырмаланышы төмөндөгү эки негизги факторлор менен шартталышы мүмкүн.

а) ГКнын ар түрдүү мономердүү бирдиктери бири-бири менен түрдүү жолдор менен байланышынын аркасында кислоталык борборлор, бирдей эмес электрондук түзүлүштөгү жана энергетикалык мүнөздөгү участкаларда болуп калышы мүмкүн ;

б) кислоталык топтордун иондошуусу пайда болгон сайын гумат-макроинде электростатикалык заряд чогулат, ал кийинки кислоталык топтордун иондошуусуна таасир этет.

3-таблица - Гумин кислоталары үчүн $K_{ион}$ жана $pK_{ион}$ маанилери

Топтор	$[H^+]$	$pK_{ион}$ аныктоо методу	
		классикалык	Нойестин
Карбоксилдик	$3{,}98\cdot10^{-4} – 1{,}99\cdot10^{-4}$	3,74	3,73
	$1{,}25\cdot10^{-4} – 6{,}31\cdot10^{-5}$	4,49	4,49
	$3{,}31\cdot10^{-5} – 7{,}07\cdot10^{-6}$	5,29	5,28

	$7{,}94\cdot10^{-7}-5{,}62\cdot10^{-7}$	5,61	5,65
Фенолдук	$3{,}96\cdot10^{-8}-1{,}58\cdot10^{-8}$	7,45	7,44
	$5{,}01\cdot10^{-9}-1{,}41\cdot10^{-9}$	7,96	7,96
	$3{,}17\cdot10^{-10}-1{,}56\cdot10^{-10}$	8,11	8,00

Гуминдик препараттардын молекулалык-массалык бөлүштүрүлүшүн изилдөөдө ОГК, ФК, ГМК жана КГК эки фракцияга бөлүнөрү табылды, алардын ичинен жогорку молекулалык масса менен мүнөздөлгөнү басымдуулук кылат. Эки фракцияга бөлүнүүчү ГК, NГК, ФГК үлгүлөрүндө өлчөмү боюнча экинчи фракциясы басымдуулук кылат, ал жогорку молекулалуу, бирок биринчиге салыштырмалуу $\overline{M}_w$ төмөнкү маниси менен мүнөздөлөт (4-табл.).

4-таблица - Гумин препараттарынын орто салмактуу молекулалык массалары ($\overline{M}_w$) жана фракциялардын салыштырмалуу өлчөму

Препарат	Гель-чыпкалоонун шарттары	Фракциялар					
		1		2		3	
		$\overline{M}_w$, кДа	Массалык үлүш, %	$\overline{M}_w$, кДа	Массалык үлүш,%	$\overline{M}_w$, кДа	Массалык үлүш, %
ГК	G-75, элюент-Tris-HCl-буфер, pH=8,2	99,4	23,3	85,0	60,3	27,9	16,4
ФК		12,00	79,0	8,00	21,0	–	–
ГМК		50,13	79,2	8,30	20,8	–	–
ОГК	Toyopearl-50 HW(S), элюент – фосфаттык буфер, pH 6,8	25,14	86,0	5,00	14,0	–	–
КГК		35,0	74,4	28,0	24,6	–	–
ФГК		92,4	35,8	77,8	49,5	26,9	15,00
NГК		99,4	38,1	85,4	52,72	34,4	9,2

Гумин препараттарынын структуралык фрагменттерин идентификациялоо физикалык методдорду колдонуу менен алынган маалыматтардын негизиде жүргүзүлдү.

Электрондук (УФ жана көрүнүүчү) спектрлери СФ-46 спектрофотометрде 28°С толкундук сандын 200-800 нм диапазондук аралыкта алынды. Изилденген баардык препараттардын спектрлеринде толкун узундугу көбөйгөн сайын сиңирүүнүн интенсивдүүлүгү төмөндөгөнү байкалат. Кээ бир учурларда спектр 275 нм жакын жерде ийин (плечо) сыяктуу болуп көрүнөт. Бул сиңирүү адатта эки же андан көп шакектүү ароматтык углеводороддордогу $\pi-\pi$ электрондук ташымалдоого жана коньюгирленген ароматтык шакекчелерге таандык деп эсептелет. Экстинкция коэффициенттеринин E_4/E_6 ($E_{465нм}/E_{665нм}$) катышы ГП структурасындагы ароматтык ядролордун

конденсацияланганды гынын даражасына тескери пропорционалдуу көз карандыкта болот. E_4/E_6 катышынын төмөндөлгөн маанилери ГК жана КГК үчүн байкалат. ОГК жана ФК E_4/E_6 катышынын жогорку маанилери менен мүнөздөлөт, бул болсо алардын хромофорлорунун негизги бөлүгү карбоксилдик , кетондук С=О жана ароматтык С=С топтордо чогулгандыгын көрсөтөт. Изилденүүчү препараттар үчүн $\Delta \lg K\,(E_{400}/E_{600})$ маанилери айырмаланат. $\Delta \lg K$ төмөнкү маанилери ароматтык каркасы жогорку даражада конденсирленген гумин заттары үчүн мүнөздүү (5-табл.).

5-таблица - Гумин препараттары үчүн экстинкция коэффициенттеринин катышы жана $\Delta \lg K$

Препарат	E_4/E_6	$\Delta \lg K$
ГК	2,50	0,23
ФК	4,50	0,43
ГМК	3,66	0,34
ОГК	5,00	0,45
ФГК	3,00	0,30
КГК	2,50	0,25
NГК	3,33	0,30

Гумин препараттарынын инфракызыл спектрлери Perkin –Elmer System-2000 спектрофотомеринде KBr–техникасынын методу менен регистрацияланды. ГП ИК – спектрлери окшош түргө ээ, бул болсо алардын молекулалык түзүлүшү бирдей типте экендигине күбөө. Бирок алардын ортосунда кайсы бир айырмалуулуктар байкалат (6-табл.).

Алсак, ФК жана ОГК ИК-спектрлери белгтлүү толкун узундуктарында даана жана дискреттик чокулардын болушу менен мүнөздөлүп, ал алардын башка гумин препараттарына салыштырмалуу өтө жогорку молекулалык түзүлүшкө ээ экендигин көрсөтөт.

ФК жана ОГК бир кыйла даражада карбоксилдик, фенолдук жана карбонилдик топтор менен байыган. Бул заттар хиноиддик (1640-1600 $см^{-1}$) жана метоксилдик (1460-1450 $см^{-1}$) топторду да алып жүрөт. ОГК жана ФГК спектрлеринде структуранын карбонил кармоочу фрагменттерине тиешелүү 1705 жана 1430 $см^{-1}$ интенсивдүү тилкелери байкалат. ГК жана КГК ИК-спектрлери 1600 $см^{-1}$ сиңирүү тилкесинин болушу менен мүнөздөлөт, бул болсо конденсирленген ароматтык системаларда С=С скелеттеги тегиздиктик термелүүгө тиешелүү, ал эми 900-750 $см^{-1}$ областагы сиңирүү тилкелери ароматтык шакекчелердеги С-Н деформациялык термелүүгө тиешелүү. ФК

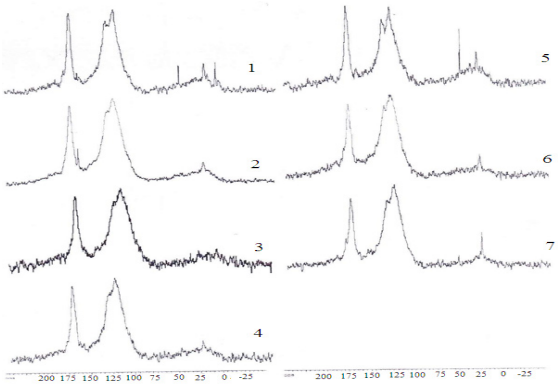
жана ОГК ароматикалык шакектердин конденсацияланышынын төмөнкү деңгээлине карабастан жогорку ароматтулукту көрсөтүшөт. Муну менен катар булар үчүн жогорку даражадагы орун алмашуу мүнөздүү.

6-таблица - Гумин препараттарынын ИК-спектрлеринин мүнөздөмөсү

ГП-нын үлгүсү	Сиңирүү тилкелери, $см^{-1}$	Кайсы термелүүгө тиешелүү экендигин белгилөө
ГК, ФК, ОГК	3450–3300	OH и NH топтору, суутектик байланыштар, валенттик термелүүлөр (ν)
ГК, ФК, ОГК	1720–1700	Карбоксилдердин, альдегиддердин, кетондордун, татаал эфирлердин C=O топтору
ГК, ФК, ОГК, КГК, ФГК, ГМК	1250–1230	Карбоксил топтордогу O–H и C=O байланыштардын дирилдеп термелүүсү (γ)
ГК, ФК, ОГК	1150–1050	спирттеги O–H байланыштардын деформациялык термелүүлөрү (δ)
КГК, ГК, ФК, ОГК	900–750	Ароматтык структурадагы C–H деформациялык термелүүлөрү (δ)
КГК, ГК, ФК, ОГК	1661–1628, 1553	амиддик топтордун N–H, C=N
ФК, ОГК	1640–1600	Хинондордун C=O
ОГК, ГК, ФГК	1460–1450	Метоксилдик топтордун, татаал эфирлердин C=O деформациялык термелүүлөрү (δ)
ГМК, ГК, КГК, ФГК	2960, 2910, 2830	C–H валенттик термелүүлөр (γ)
ГМК, ГК, КГК, ФГК	1470–1380	C–H деформациялык термелүүлөр (δ)
NГК	1515–1510	N–H байланыштын деформациялык термелүүлөрү (δ) жана C=N байланыштын дтрилдеп термелүүлөрү (γ)

ГМК ароматтык шакекчелердин анчалык эмес деңгээлдеги конденсацияланышы менен, бирок алардын алкилдик фрагменттер, анын ичинде нафтендик циклдер менен дагы жогорку деңгээлде орун алмашуусу менен мүнөздөлөт. Анын далили болуп 2900, 2920, 2950, 1460, 1380 $см^{-1}$ толкун узундуктарындагы жакшы байкалган интенсивдүү тилкелердин болушу эсептелет. Ошону менен бирге ароматтык топторго тиешелүү тилкелер (1615, 1256, 880, 760 $см^{-1}$) башка гуминдик препараттардын спектрлери менен салыштырганда азыраак интенсивдүү. NГК ИК-спектрлери башкалардан 1515-1510 $см^{-1}$ областындагы даана сиңирүү тилкелеринин болушу менен айырмаланат, бул болсо N–H байланыштын деформацияланышына жана C=N байланышынын дирилдөө термелүүсүнө тиешелүү болот (6-табл.).

Гумин препараттарынын ^{13}C ЯМР-спектрлери (1-сүрөт) 100 г/л концентрациядагы 0,3 м $NaOD/D_2O$ чөйрөсүндөгү эритмеде ченелди. Ченөө Bruker Aspect 3000 спектрометрде 100 МГц байкалуучу жыштык менен жүргүзүлдү. Сырткы стандарт катарында $MeOH/D_2O$ (d=49/0 ppm) колдонулду.



1-сүрөт. ГК(1), ФК (2), ГМК (3), NГК (4), ФГК (5), КГК (6), ОГК (7) гумин препараттарынын ^{13}C-ЯМР спектрлери

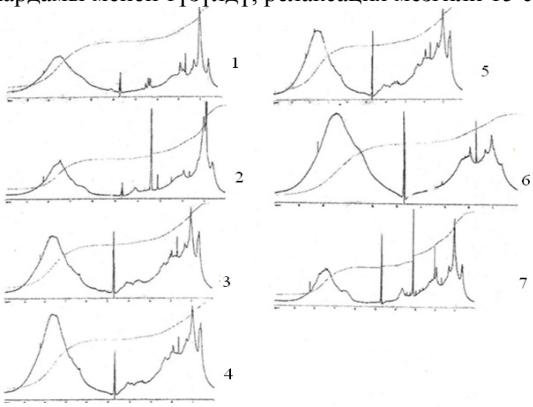
Ар башка фрагменттердеги көмүртектин өлчөмүн тиешелүү спектралдык областардагы сигналдарды интеграциялап аныктадык. Алынган маалыматтардын негизинде алифаттык ($\sum C_{Alk}$) жана ароматтык ($\sum C_{Ar}$) фрагменттердин жалпы өлчөмүн жана дагы гумин препараттарынын ароматтуулук денгээлин мүнөздөөчү $\sum C_{Ar}$ /$\sum C_{Alk}$ катышын эсептедик. ^{13}C ЯМР-спектрлеринин маалыматтары (7-табл.) көрсөткөндөй кетондук жана хинондук топтордун жогорулаган өлчөмү (220-187 м.д областагы сигналдар) ФК жана ОГК байкалат. Башка баардык изилденген үлгүлөрдө бул топтордун өлчөмү төмөн. $C_{COOH-H,R}$ үлүшү, көмүртектин жалпы өлчөмүнүн 18,3% тен 19,75% ке чейинкисин түзөт. Баардык көрсөтүлгөн спектрлерде ароматтык фрагменттердин интенсивдүү сигналдары бар. Ошону менен бирге алкил кошулган жана кошулбаган ароматтык структураларга тиешелүү сигналдардын интенсивдүүлүгү боюнча айырмалуулуктар байкалды. ГП кайсы бир үлгүлөрүндө Ar-O,Nдеги көмүртектин өлчөмү 5,2-8,2% аралыгында өзгөрөт. Бул катардагы максималдуу чоңдук NГКга тиешелуу. Изилденген препараттардын структурасындагы орун алмашпаган ароматтык бөлүгү, көмүртектин өтө жогорку өлчөмү менен мүнөздөлөт. Кычкылтек жана азот кармоочу алифатикалык фрагменттерге тиешелүү 108-58 м.д. областагы спектралдык интегралдардын жогоку маанилери ГМК (6,5%) үчүн мүнөздүү бул фрагменттердин саны NГК менен ФК эки эсеге аз (3,2-3,7%). КГК менен ГК бул фрагменттерди аз санда алып жүрөт (2,5-2,7%).

Метоксилдик (CH_3O) жана орун алмашпаган алифатикалык CH-CH структуралардын көптөгөн саны ГМК (14,7%) табылган. NГК жана ФГКда булардын өлчөмү төмөн (<14%). ^{13}C алифатикалык топтордун төмөнкү өлчөмү менен ОГК мүнөздөлөт.

7-таблица - Гумин препараттар үчүн ^{13}C ЯМР спектралдык интегралдары

ГП үлгүсү	C=O 220-187 м.д.	COO-H,R 187-165. м.д.	Ar-O, N 165-145 м.д.	Ar-H,C 145- 108 м.д.	OC-O,N 108-90 м.д.	CH-O,N 90-64 м.д.	CH_2-O, N 64-58 м.д.	CH, O 58-48 м.д.	CH-H, C 48-5 м.д.	ΣC_{Alk}	ΣC_{Ar}	$\frac{\Sigma C_{Ar}}{\Sigma C_{Alk}}$
ГК	5,6	19,0	7,2	54,1	1,8	0,5	0,4	1,1	10,3	14,10	61,3	4,34
ФК	5,9	19,2	7,2	54,1	1,9	0,4	0,2	1,1	10,0	13,6	61,3	4,50
ГМК	4,9	18,3	6,6	52,0	1,5	1,5	1,5	2,0	11,7	18,2	58,6	3,22
ОГК	6,0	19,7	7,2	55,0	1,8	0,5	0,4	1,3	8,1	12,1	63,2	5,14
КГК	5,4	18,4	6,9	54,4	0,9	1,0	0,7	1,2	11,1	14,9	61,3	4,34
ФГК	4,6	18,7	6,0	53,8	2,0	1,5	0,2	1,8	11,4	16,9	59,8	3,54
NГК	4,8	18,2	8,2	51,7	1,8	1,1	0,7	1,8	11,7	17,1	59,9	3,50

Гуминдик препараттардын ^{1}H ЯМР спектрлери (2-сүрөт) Bruker DMX 500 ЯМР- спектрометрде (500 МГц) тартылды. Спектрлери резонанстык жыштыкты колдонуу менен 303 К жазылып алынды, буларда магниттик талаа (H_0) суюк гелийдин температурасында иштей турган өтө жогорку өткөргүчтөгү соленоиддин жардамы менен түзүлдү, релаксация мезгили 15 секунд.



2-сүрөт. Гумин препараттарынын ^{1}H ЯМР спектрлери: (1) NГК, (2) ФГК, (3) ГК, (4) КГК,(5) ОГК, (6) ГМК, (7) ФК.

Изилденүүчү ГП ароматтык протондордун өлчөмү бир азга гана айырмаланат да, жогорку деңгээл менен (52,6 дан 56,7% ке чейин) мүнөздөлөт. Н – орун алмашкан ароматтык бөлүгүнүн көбүрөөк өлчөмү КГК, ГК жана ФК үчүн байкалат, ал эми ГМК үчүн ал башка препараттарга караганда төмөн. Айырмачылык CH_{Ar}/H_{Alk} скелеттик протондордун катышы үчүн байкалат, анын максималдуу мааниси (1,74) ОГК, КГК, ГК үчүн мүнөздүү, а ГМК үчүн - 1,35. Калган препараттар үчүн бул катыш бул чоңдуктардын ортосундагы диапазондо жатат. Алкилдик фрагменттердин ^{1}Н ЯМР-сигналдары ароматтык фрагменттердикине карама-каршы катарда өзгөрүлөт. ФГК жана NГК дагы алкилдик протондордун үлүшү бир азга гана - 33,6 жана 33,5% айырмаланат. Баардык препараттарда 3,2 – 2,05 м.д областында 6,2 ден 7,8% ке чейин алифаттык протондор табылды. Бул болсо ГП структурасынын алифаттык бөлүгүнүн түзүлүшүнүн жалпы принцибин көрсөтөт, анын структурасы үчүн ароматтык ядронун терсэлектрлүү топторуна карата α-абалындагы СН-топтордун болушу мүнөздүү. Функционалдык топтордун кыймылдуу протондору 6,0 – 7,48 м.д областында табылды. Мындай протондор КГК, ГК, ФК жана ОГК өтө ачык көрүндү. Башка препараттарда кыймылдуу протондордуу функционалдык топтордун өлчөмү төмөн (8-табл.).

8-таблица - Гумин препараттары үчүн ^{1}Н ЯМР спектралдык интегралдары

ГП үлгүсү	Структуралык фрагменттер, аралык (м.д.)					C_{Ar}/H_{Alk}
	H_{Ar} 10,0–6,0	O-CH-ON 6,0–4,8	CH-O,N 4,6–3,2	α-CH* 3,2–2,05	H_{Alk} 2,05–0	
ГК	54,2	1,5	1,7	8,9	33,6	1,74
ФК	52,0	1,8	2,2	8,9	35,1	1,64
ГМК	53,7	1,8	2,7	8,2	33,6	1,61
ОГК	56,5	1,6	1,2	8,2	32,4	1,59
КГК	55,6	1,8	2,6	9,8	33,8	1,55
ФГК	52,1	1,3	1,8	9,9	33,6	1,48
NГК	49,6	1,9	1,6	9,9	37,0	1,34

α-СН* - терс электрлүү топторго же ароматтык шакекчеге карата абалдагы алифаттык топтордун протондору.

Гумин препараттарынын ЭПР спектрлерин регистрациялоо резонаторундагы кубаттуулугу 20-40 мВт СВЧ жана СВЧ жыштыгы 9,372 ГГц болгон Radiopan SE/X 2547 спектрометрде жүргүзүлдү. ГП ЭПР сигналы канаттарында гаусстук бөлүнүш ийри сызыгына өтүүчү лоренцтик формага ээ болот (3-сүрөт). Бул болсо, электрон спин-торчолук аракеттенүү менен катар молекулалык π-орбиталдардагы электрондук тыгыздыктын кайтадан бөлүштүрүлүшүн шарттаган спин-спиндик контакт үчүн эркиндик даражасына ээ экендигин көрсөтөт. Сигналдардын кеңдиги бош электрондун g-факторуна

жакын келген 3,73-4,23 g-факторлуу гаусска өзгөрөт, бул болсо гумин препараттарынын парамагниттик борборлорунун жаратылышынын бирдей экендигине күбө болот (9-табл.).

3-сүрөт. Гумин кислоталарынын ЭПР спектрлери

9-таблица - Гумин препараттарынын ЭПР спектрлеринин мүнөздүү параметрлери

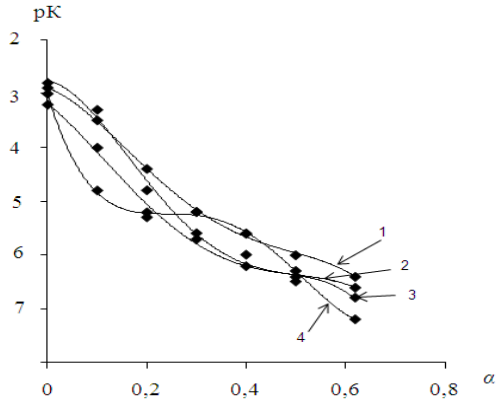
ГП үлгүсү	Спиндердин концентрациясы, спин/г	Сызыктардын кеңдиги, Гаусс	g-фактор
ГК	$4{,}04 \cdot 10^{17}$	4,07	2,0033
ФК	$4{,}02 \cdot 10^{17}$	4,12	2,0037
ГМК	$3{,}11 \cdot 10^{17}$	4,13	2,0034
ОГК	$4{,}02 \cdot 10^{17}$	4,11	2,0035
КГК	$4{,}17 \cdot 10^{17}$	4,10	2,0036
ФГК	$4{,}10 \cdot 10^{17}$	4,17	2,0034
NГК	$6{,}59 \cdot 10^{17}$	3,73	2,0033

Гумин препараттарынын катарында парамагниттик борборлордун көбөйүшү, бул катарда ароматтуулук (ΣC_{Ar}) көбөйгөндөй эле көбөйөт. NГК гана парамагниттик борборлордун жогору болушу менен бул катардан айырмаланат. Бул гумин кислоталарынын N-туундуларынын пайда болуу механизмдерин эске алуу менен жана Мулликендин заряддын өтүүсү менен кошумча жупташпаган электрондордун пайда болушу менен коштолгон комплекстердин пайда болуу теориясы менен түшүндүрүлөт.

3-глава. Гумин препараттарынын металл иондоруна карата сорбциялык, комплекс пайда кылуу жана детоксицирлөө касиеттери. Экологиялык көз караш боюнча гумин препаратарынын айлана чөйрөнүн коркунучтуу булгоочу заттары болгон радионуклиддер жана оор металлдар менен өз ара аракеттешүүсү өтө чоң кызыкчылыкты чакырат. Бул иште моделдүү уу заттар (токсиканттар) катары UO_2^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+} жана Cd^{2+} тандалып алынган.

Металл иондорунун (UO_2^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}) ГП (ГК, КГК, ФГК, ГМК, NГК) препараттарына сорбцияланышы $2{,}0\cdot10^{-3}$ – $2{,}0\cdot10^{-5}$ М концентрациядагы нитраттык туздарынын суу эритмелеринде жүргүзүлдү. Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+} иондорунун тең салмактык эритмесиндеги концентрациясы Perkin Elmer Analyst 800 атомдук-абсорбциялык спектрометрде анакталды. UO_2^{2+} ионунун концентрациясы «КФК-2» фотоколориметрин колдонуу менен (λ_{max} =655нм) аныкталды. Анализ кычкыл чөйрөдө (HNO_3, d=1,4 г/мл) arsenaso III түн катышуусунда жүргүзүлдү.

UO_2^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+} металл иондорунун H^+ ионуна карата концентрациялык константаларынын ($K_{алм}$) эсептелген маанилери баардык каралган учурларда бирден кичине жана кээ бир иондор үчүн бири биринен айырмаланат, бул болсо катиондордун сорбенттер менен болгон байланышынын бекемдиги ар түрдүү экендигин көрсөтөт. pHтын кууш аралыгында качан иондошуу константалары бирдей же жакын болгон протогендик топтордогу алмашуу жүргөндө гана $K_{алм}$ чоңдуктарынын канааттандырарлык туруктуулугу байкалат. Ушундай эле маани сорбенттин 2-7 % барабар болгон төмөнкү толуу даражасында (α) болот. Бирок α нын жогорураак даражаларында $K_{алм}$ бир кыйла төмөндөйт (4-сүрөт). $K_{алм}$ мааниси боюнча сыналган гумин препараттары алардагы протогендик функционалдык топтордун өлчөмүнө тиешелүү катарга жайланышат:
КГК > ГК > ФГК > ГМК > NГК. Металлдардын $K_{алм}$ маанилеринин өзгөрүү катары алардын сорбцияланыш катары менен: Cu^{2+} >Pb^{2+} >Cd^{2+} >UO_2^{2+} туура келет.



4-сүрөт. Криоструктураланган гумин кислоталарынын металл иондору менен ар башка даражадагы толушундагы алмашуу константалары ($pK_{алм}$)

1) UO_2^{2+}; 2) Cu^{2+}; 3) Pb^{2+}; 4) Cd^{2+}

Эксперименталдык маалыматтар боюнча аныкталган Лэнгмюрдун теңдемесинин параметрлери (a_∞ жана $K_{адс}$) сорбцияланууучу иондордун концентрациясына көз каранды, бул болсо адсорбциялык борборлордун металл иондоруна окшоштугу боюнча градациясы менен байланышкан (10-табл.).

10-таблица - Pb^{2+} иондорунун түрдүү концентрациядагы эритмелеринин гумин кислоталарына сорбцияланышы үчүн Ленгмюрдун теңдемесинин параметрлери

Концентрациялар аралыгы	a_∞, моль/г	$K_{адс}$, моль$^{-1}$·л
$1{,}0\cdot10^{-5}$-$1{,}0\cdot10^{-4}$	$0{,}55\cdot10^{-5}$	$2{,}10\cdot10^{-5}$
$1{,}0\cdot10^{-4}$-$1{,}0\cdot10^{-3}$	$0{,}50\cdot10^{-4}$	$4{,}51\cdot10^{4}$
$1{,}0\cdot10^{-3}$-$1{,}0\cdot10^{-2}$	$0{,}45\cdot10^{-3}$	$3{,}80\cdot10^{3}$

Металл иондорунун гумин препараттары менен комплекс пайда кылуусу, (UO_2^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}) металл иондорунун гидролизи, иондук тең салмактуулуктун анализи жана суу эритмесиндеги бөлүкчөлөрдүн бөлүштүрүүлүшү

Металл иондорунун эритмеде гуминдик препараттар менен комплекстерди пайда кылуусу гидролиз жана гидролитикалык полимеризация реакциялары менен татаалданышы мүмкүн. Гидролиз шартында, тиешелүү туруктуулук константалары менен мүнөздөлүүчү гидроксокомплекстердин пайда болуу реакциялары жүрүшү мүмкүн. Мында Cd^{2+} иондору көбүнчө бир ядролуу гидрокомплекстерди пайда кылат. Батлер боюнча гидролизденген формаларынын өлчөмүн аныктоо боюнча эсептөөлөр көрсөткөндөй, Cd^{2+} ионунун бош формасы (аквиондор) pH<9 областында басымдуулук кылат. Щелочтуу областка жылганда гидроксоформасындагы бөлүкчөлөрдүн концентрациясы басымдуулук кылат. $Cd(OH)^+$ үчүн lg_{pq} 4,16 түзөт; $Cd(OH)_2$ - 4,23; $Cd(OH)_3^-$ -0,69; $Cd(OH)_4^{2-}$ -0,32.

Cu^{2+}, Pb^{2+} жана UO_2^{2+} иондору металлдын көп ядролуу комплекстерин пайда кылууга шыктуулугу менен мүнөздөлөт. Бул комплекстердин курамын жана туруктуулук константаларын эсептөө Фронеустун методу менен жүргүзүлдү. Изилдөөлөр көрсөткөндөй Cu^{2+} жана Pb^{2+} иондору метталдардын моно- жана биядролуу гидроксокомплекстерин пайда кылышат. UO_2^{2+} үчүн үчүнчү иреттеги комплекстер $(UO_2)_3(OH)_5^+$ табылган (11-табл.).

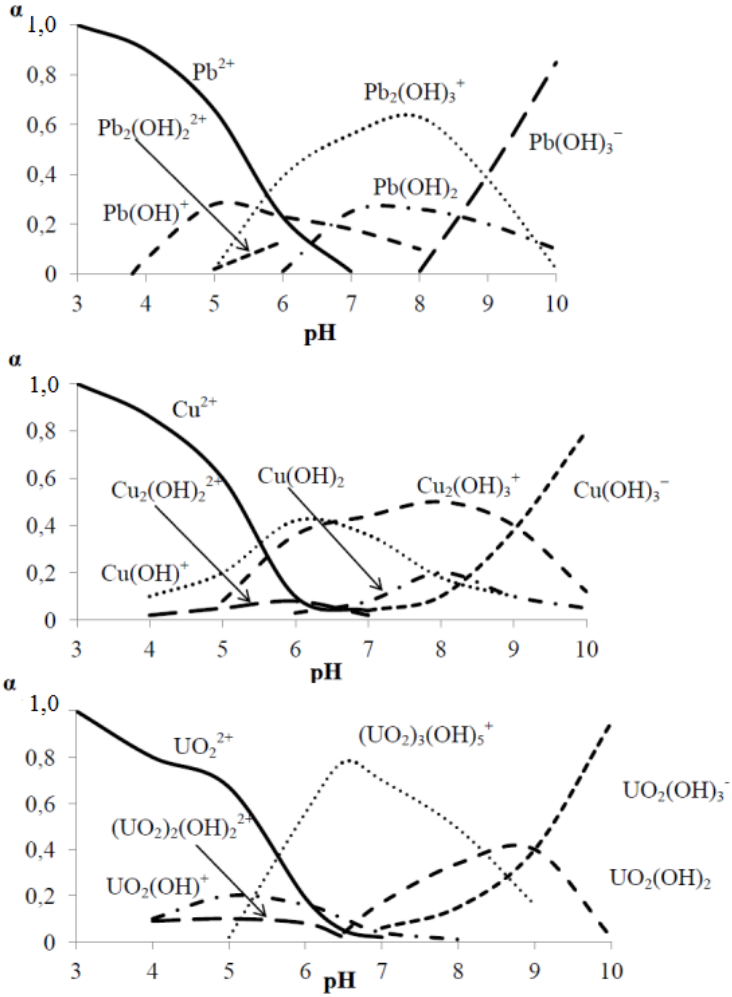
11-таблица - Металлдардын гидроксокомплекстеринин туруктуулук константалары

Комплекс	lg β_{pq}	Комплекс	lg β_{pq}	Комплекс	lg β_{pq}
$UO_2(OH)^+$	8,09	$Pb(OH)^+$	6,50	$Cu(OH)^+$	6,78
$UO_2(OH)_2$	8,84	$Cu(OH)_2$	8,59	$Cu(OH)_2$	8,90
$(UO_2)_2(OH)_2^{2-}$	13,14	$Pb(OH)_3^-$	6,99	$Cu(OH)_3^-$	6,87
$(UO_2)_3(OH)_5^{2+}$	10,36	$Pb_2(OH)_3^+$	8,44	$Cu_2(OH)_3^+$	9,09
$UO_2(OH)_3^-$	7,94	$Pb_2(OH)_2^{2+}$	3,96	$Cu_2(OH)_2^{2+}$	3,98

Иондук тең салмактуулуктардын анализинин негизинде, металл иондорунун түрдүү формаларын кармаган эритмелердин курамы баяндап жазылды. Металл иондорунун жана алардын гидроксокомплекстеринин туруктуулук константаларын (11-табл.) эске алуу менен бөлүнүшү 5-сүрөттө берилген. Гидроксокомплекстердин түзүлүшү жөнүндөгү ачык түшүнүктү эритмеде 1% $M(OH)^+$ (α=0,01) болгон pH маанилери берет. pHтын мындан төмөнкү маанисинде гидроксокомплекстер иш жүзүндө болбойт. Бул диаграммаларда көрүнгөндөй, суу эритмесинде pH=5 ке чейин Pb^{2+} иондору көбүнчө гидратташкан формада болот. Cu^{2+} иондору дагы pH=5 чейин гидролизге учурабайт. Уранил UO_2^{2+} гидратташкан формада pH=5,5 ке чейин гана басымдык кылат. Бул маалыматтар меттал иондорунун гумин препараттары менен өз ара аракеттенишүүсүн изилдөө меттоддорун тандоодо гидроксид-иондору менен атаандаштык комплекс пайда кылуусун жоюу максатында көңүлгө алынды.

Металл иондорунун гумин препараттары менен гомогендик системаларда комплекстерди пайда кылуусун ион алмашуу хромотаграфия, полярография жана гель-фильтрациялоо методдору менен изилдедик. Гель-фильтрациялоо методу ≪ГП-M^{n+} ≫ аралашманы тиешелүү буфердик эритмеде, сефадекс гель аркылуу молекулалык-массалык бөлүштүрүүдөн кийин, байланышкан металл иондорунун өлчөмүн колонкадан чыкканда аныктоого негизделген. Ион алмашуу хромотография методу менен комплекс пайда кылуу процесстерин изилдөө боюнча эксперименттерде Na формадагы Dowex 54x4 ионити колдонулду. Эритмедеги металлдын өлчөмүн атомдук-абсорбциялык метод менен аныктадык. Ион алмашуу хромотографиянын эксперименталдык маалыматтарын иштеп чыгууну Шуберттин методу боюнча жүргүздүк. Металл иондорунун ГП менен комплекс пайда кылуусун полярографиялык метод менен изилдөө боюнча тажрыйбаларда ПУ-1 универсалдуу полярограф пайдаланылды. Вольт-ампердик ийри сызыкты өзгөрүлмө токтун режиминде тарттык. Катод катары тамчыланган сымап электроду, ал эми анод катары электролизердун түбүндөгү сымап колдонулду. Өлчөөнү 0.1 M $NaClO_4$ түн

фонунда жүргүздүк. Металл иондорунун гумин препараттары менен гетерогендик шарттарда комплекс пайда кылуусун баяндоо үчүн, ион алмашуу сорбциясынын маалыматтарын пайдаландык. Гель-фильтрация жана ион алмашуу сорбция методдору менен жүргүзүлгөн изилдөөлөрдүн жыйынтыктары көптүк тең салмактуулук теориясын колдонуу менен иштелип чыкты.



5-сүрөт. $C_{M\Sigma}$ =1,0·10^{-5}M; I=0,1M $NaClO_4$; t=22°C болгон кезинде металл иондорунун жана алардын гидроксокомплекстеринин эритмедеги бөлүштүрүлүшү

Татаал тең салмактуулуктарды термодинамикалык эмес изилдөө учурунда төмөнкү теңдеме колдонулат:

$$v=\sum_{i=1}^{n}\frac{N_i K_i [M]_p}{1+K_i [M]_p}; \qquad (1)$$

мында $[M]_p -$ эркин формадагы металл иондорунун тең салмактуулук концентрациясы; v– ГП массасынын бирдигине байланышкан металлдын мольдук саны; $N_i -$ байланыштыруучу борборлордун саны; $K_i -$ байланыштыруучу константасы.

Мындай системадагы комплекс пайда кылууну микролиганддын полимердик чынжырындагы металл иондорунун локализациялоо борборлору боюнча айрым координациялык түйүндөрдүн пайда болушу катары кароо керек, алардын ар бири туруктуулук константасынын тиешелүү мааниси менен мүнөздөлөт.

Мындай системаларга статистикалык мамилелерди колдонуу мүмкүнчүлүгүн эске алуу менен $\overline{K}$ нын ортостатикалык мааниси эсептелди, ал кийинчерээк башка методдор менен аныкталган константалар менен салыштырылды:

$$\overline{K}=\frac{\sum K_i N_i}{\sum N_i} \qquad (2)$$

Гомогендик системаларда өтө туруктуу комплекстердин пайда болору аныкталды (12-табл.). (pH>4) эритмелерде гумин заттарынын макромолекулалары макроиндерге айланып, ийкемдүү жана координациялык түйүндөрдү пайда кылуу үчүн энергетикалык ыңгайлуу конформацияны кабыл алууга жөндөмдүү болуп калат. Гетерогендүү фазада комплекстердин пайда болуусу, катуу полимердик чынжырдын катышуусу менен жана дагы депротондошкон функционалдык топтордун аз өлчөмү менен кыйынчылыка кабылат. Пайда болуучу комплекстердин туруктуулук константасынын маанилери боюнча металл иондору төмөнкү катарга жайланышат:
UO_2^{2+} >Cu^{2+}> Pb^{2+} > Cd^{2+}. Көрсөтүлгөн металл иондоруна тектештиги боюнча гумин препараттары төмөнкү катарга жайланышат: КГК>ГК>ФГК>ГМК>NГК. ОГК жана ФК менен болгон комплекстер болжол менен ошондой эле түрдө жогорку туруктуулук менен мүнөздөлөт.

12 - таблица - ГП нын металл иондору менен комплекс пайда кылуу константалары

M^{2+}	КГК	ФГК	ГК	ГМК	NГК	ФК	ОГК	Изилдөө методу
гомогендик система								
Pb^{2+}	–	–	–	–	–	7,34		полярография
Cd^{2+}	–	–	–	–	–	5,15		
Pb^{2+}	5,93	5,69	5,90	4,95	4,87	-	7,95	Ион

Cd^{2+}	5,82	5,44	5,74	4,88	4,86	-	5,93	алмашуучу хроматография
UO_2^{2+}	–	–	–	–	–	7,99	8,03	
UO_2^{2+}	8,09	7,94	8,03	7,76	7,62	–	–	гель-чыпкалоо
Cu^{2+}	6,72	6,48	6,83	8,03	6,09	–	–	Ион алмашуучу хроматография
Cu^{2+}	7,05	7,99	6,30	6,79	6,78	6,92	6,87	гель-чыпкалоо
гетерогендик система								
UO_2^{2+}	4,93	6,60	6,84	6,41	6,30	–	–	Ион алмашуучу сорбция
Cu^{2+}	5,30	5,20	5,23	5,04	5,15	–	–	
Pb^{2+}	4,89	4,72	4,81	4,56	4,41	–	–	
Cd^{2+}	4,38	4,26	4,36	4,15	4,04	–	–	

Супрамолекулалык парадигманын негизинде изилденүүчү гумин препараттарын реакцияга жөндөмдүүлүгү байланыш борборлору менен субстраттарынын ортосунда молекулалык таануу менен аныкталуучу супрамолекулалык рецепторлор катары кароо керек. Супрамолекулалык рецепторлордун структуралык фрагменттеринде салынган химиялык маалымат аларды түзгөн элементтердин электрондук конфигурациясы жана башка мүнөздөмөлөрү менен аныкталат. Супрамолекулалык гуминдик рецепторлордун негизги донордук атомдору болуп кычкылтек жана азот атомдору эсептелет.

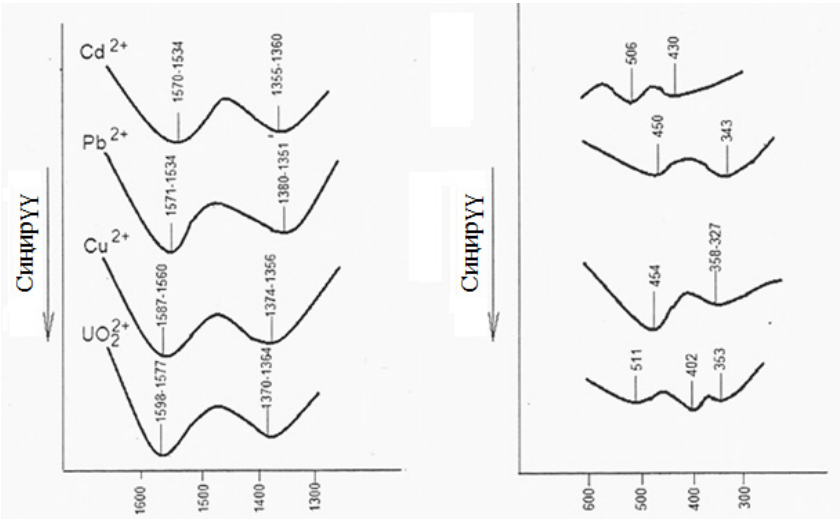
ГЗда кычкылтек негизинен спирттик (-R-CH_2-OH), карбоксилдик (-R-COOH), кетондук (-R-COR^1), фенолдук (-Ar-OH), хинондук (>C=O) топтордо кезигет. Кычкылтек атому кичинекей өлчөмү, начар уюлдашуусу, тереңде жайгашкан жогорку бош эмес молекулалык орбиталы жана андагы координациялык байланышты түзүүгө жөндөмдүү жупташкан электрондору менен мүнөздөлөт. “Катуу” жана “жумшак” кислоталар менен негиздер концепциясынын негизинде кычкылтектин донордук атомдору “катуу” байланыш борборлорун түзөт, ошондуктан алардын “катуу” кислоталар менен аракеттенүүгө шыгын шарттайт. Аминдик (-NH_2), амиддик (-R-CO-NH_2), пептиддик (-NH-CO) жана башка топтордун курамына кирген азот салыштырмалуу чоң эмес өлчөмгө, орточо уюлдашууга ээ. Азоттун бош эмес жогорку молекулалык орбиталы кычкылтектин ушуга окшош орбиталына салыштырганда терең жана жогору жайланышкан. Ушуга байланыштуу азоттун атому кычкылтектин атомуна караганда металл иондору менен донордук-акцептордук байланышты түзүүгө жөндөмдүү. N-донордук лиганддар, азоттун атомунун бардык гибриддик абалдарын (sp^3-амиддик, sp^2-иминдик, sp-

нитрилдик типтер) пайдалануу мүмкүнчүлүгүнө байланыштуу өзгөчө кызыкчылыкты чакырат. Гибриддик абал металлдын жана донордук атомдун катуулук-жумшактык комплементардуулугун, байланыш энергиясын, металлдын кычкылдануу даражасынын өзгөрүлүшүнө ыктуулугун жана лабилдүүлүгүн олуттуу аныктайт. Азоттун атому “катуу” жана “жумшак” негиздердин ортосундагы абалды ээлейт, ошондуктан тиешелүү деңгээлде акцептордук касиетке ээ болгон металл иондор менен координацияланууга көбүрөөк шыктуу.

Металл иондорунун гуминдик рецепторлордун донордук борбролоруна жакындыгы да, аларга салынган химиялык маалыматтар, б.а. атомдун электрондук түзүлүшү, өлчөмү, уюлдашчылыгы, гидратташуусу жана башка касиеттери менен аныкталат. H^+, Na^+ иондорунун гумин препараттары менен байланышуу процесстеринде түшүнүп билүүнүн эң эле жөнөкөй жолу байкалды, мында байланышуу көбүнчө электростатикалык күчтүн эсебинен жүрөт. Жез d-элементтерге тиешелүү. Бул элементтердин иондорунун сырткы катмарларында түрдүү сандагы d-электрондор бар, алар ядронун зарядын s- жана p-элементтердин иондоруна караганда начар экрандаштырат. ГП Cu^{2+} иондорунун эффективдүү рецепторлору болот, алар менен O жана N атомдору аркылуу координациялык байланышты түзөт. Pb^{2+} иондору $nd^{10}(n+1)s^2$ иондорунун тибине тиешелүү болуп кычкылтек жана күкүрттүн донордук атомдору менен гана аракеттенишип, N-кармаган донордук топтор менен аракеттенишпейт. Cd^{2+} иондорунда ваканттык d-орбиталдар жок (nd^{10}-катиондор), бирок d^{10} катмарынын экрандаштыруу таасиринин астында алар кычкылтек атомдору менен ваканттык s- жана p-орбиталдарынын эсебинен комплекстерди пайда кылат. Уран актиноиддердин (5f-элементтер) түркүмүнө кирет, алар үчүн 5f-, 6d-, 7s- жана 7p-орбиталдарынын энергиясы бири-бирине салыштырмалуу жана электрондордун атомдук бир орбиталдан башка орбиталга өтүшүнө энергиянын олуттуу чыгымдалышы керектелбейт. Виртуалдуу орбиталдарды пайда кылуу менен гибридизацияланышында 5f-электрондор катышат. Уранил ион (UO_2^{2+}) кычкылтек атомдоруна карата жогорку тектештике ээ болот да, алар менен бекем координациялык байланышты пайда кылат.

Гуминдик рецепторлор менен металл иондорунун ортосундагы тектештик жана молекулалык таанып билүү, сандык жана сапаттык деңгээлдерде каралып чыгышы мүмкүн. Молекулалык таануунун сандык баалоосу, рецепторлордун субстрат менен аракеттенүү, ион алмашуу ($К_{алм}$), сорбция ($К_{адс}$), комплекс пайда кылуу ($К_т$) процесстеринин тең салмактык константаларынын жогоруда келтирилген маанилери аркылуу берилген.

Молекулалык таануунун сапаттык баасын изилдөөнүн физикалык методдорун колдонуу менен алууга болот. Мисалы, рецептордо жана субстраттарда молекулалык деңгээлде металлдардын гуматтык комплекстеринде салынган маалыматтарды салыштырып эсептөөнүн жыйынтыктары ИК-спектрлерде көрсөтүлгөн (6-сүрөт). Гумин препараттарындагы карбоксил тобунун мүнөздүү сиңирилиш тилкеси 1700-1690 см$^{-1}$ арасында көрүнөт. Карбоксил тобунун суутек иондору металл иондору менен орун алмашканда бул тилке начарлайт же жоголот. Мында 1390-1360 см$^{-1}$ областындагы карбоксилат-иондорунун симметриялык валенттик термелүүсүнө туура келүүчү сиңирүү тилкеси пайда болот, ал эми 1598-1570 см$^{-1}$ областындагы сиңирүү тилкеси бул иондордун асимметриялык валенттик термелүүсүнө тиешелүү болот. Натрий гуматтарынын ИК-спектрлеринде карбоксилат-иондун асиметриялык валенттик термелүүсүнүн тилкеси 1560 см$^{-1}$ областында болот.



6-сүрөт. Гумин кислоталарынын металл иондору менен болгон координациялык бирикмелеринин ИК-спектрлери

Натрий иондору комплекс пайда кылуучу металл иондору менен орун алмашканда бул тилке жогорку жыштыктагы областка 10-40 см$^{-1}$ жылат. Тилкенин жылышы төмөнкү катарга жогорулайт: UO_2^{2+} >Cu^{2+}> Pb^{2+} > Cd^{2+}. Металлдардын ушул эле катарында карбоксилат-иондун асимметриялык жана симметриялык валенттик термелүүлөрүнүн жыштыктарынын ортосундагы

айырмалуулуктун көбөйүшү байкалган (13-табл.). Карбоксилат-иондордун асимметриялык жана симметрилык валенттик термелүү жыштыктарынын ортосундагы айырма, М-О байланышынын күчөшү менен чоңойору белгилүү [Яцимирский, 1986], ошону менен бирге карбоксилдик топтордун асимметриясы көбөйөт. М-О байланыштын пайда болушу карбоксилдердин 511-353 $см^{-1}$ областындагы валенттик термелүүнүн тилкелери менен да далилденет [Хьюз, 1983]. Балким, пайда болуучу супрамолекулалык комплекстердин бекемделишине макромолекулалардын ортосундагы суутек байланыш бир кыйла маанилүү рольду ойноор. Гумин препараттарынын металл иондору менен өз ара аракеттенгендеги продуктыларынын ИК-спектрлеринде 3343-3176 $см^{-1}$ областындагы жазы сиңирүү тилкесинин интенсивдүүлүгү күчөйт, бул тилке молекулалык суутектик байланышты түзүүгө катышуучу ОН-тобунун валенттик термелүүсүнө тиешелүү.

13-таблица - Металл иондорунун гумин препараттар менен болгон комплекстеринин ИК-спектрлериндеги карбоксил топторунун сиңирүү тилкелеринин мүнөздөмөсү

M^{2+}	ν(COOH), $см^{-1}$	$\nu_{ас}(COO^{-})$ валенттик, $см^{-1}$	$\nu_{с}(COO^{-})$ валенттик, $см^{-1}$	$\nu_{ас} - \nu_{с}$, $см^{-1}$
UO_2^{2+}	1698–1695	1598–1577	1370–1364	228–213
Cu^{2+}	1695–1689	1587–1560	1374–1356	213–204
Pb^{2+}	1694–1690	1574–1534	1380–1351	194–183
Cd^{2+}	1695–1690	1570–1534	1385–1360	185–174

Гумин препараттарынын детоксицирлөөчү жөндөмдүүлүгү Петри идишиндеги өнүмдөрдү биотестирлөө методунун жыйынтыгынын негизинде, жана дагы вегетациялык эксперименттердин жыйынтыгы боюнча аныкталды. Өнүмдөрдүн методунда тест-объект катарында буудайдын уруктары *Triticum aestivum I.*, тест-элес катары – эң эле узун тамырдын узундугу пайдаланды. Эритмедеги 1 мг/л концентрациядагы жез иондору тамырдын узундугун контролдон 70%га чейин кыскартаары алдын ала аныкталган болчу. ГПнын детоксицирлөөчү жөндөмдүүлүгү боюнча тажрыйбалар жездин ушундай эле концентрациядагы эритмеси менен жүргүзүлдү.

Гумин препараттарынын детоксицирлөөчү жөндөмдүүлүгүн сан жагынан баалоо, детоксикация коэффициентин (Д) жана детоксикация константасын ($К_{ОС}^{Д}$) [Перминова, 2001] аныктоо аркылуу жүзөгө ашырылган:

$$D = 1 - \frac{R_d - R_{d+t}}{R_d} / \frac{R_0 - R_t}{R_0}, \qquad (3)$$

мында R_0 – контрольдун баасы; R_d - ГП катышкандагы баа; R_t - токсикант катышкандагы баа; R_{d+t} - токсикант менен ГП катышкандагы баа.

Жездин ГК нын препараттарындагы органикалык көмүртектин өлчөмүнө нормалдаштырган гумин препараттар менен детоксикациялоо константасы ($К^{Д}_{ОС}$) (4) көз карандылыктын негизинде эсептелди:

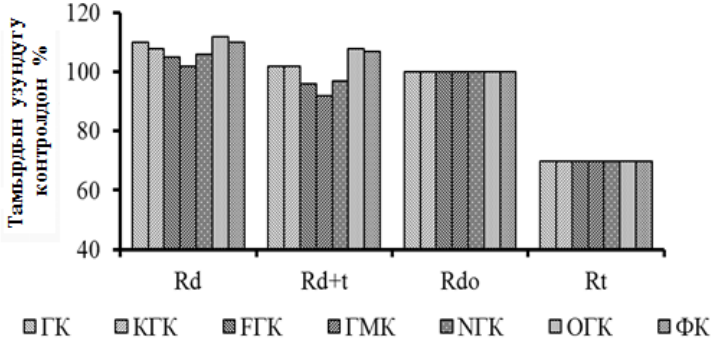
$$D = \frac{K^{Д}_{OC} \cdot C_{ГП}}{1 + K^{Д}_{OC} \cdot C_{ГП}}, \qquad (4)$$

мында $C_{ГП}$ – ГПнын концентрациясы.

($К^{Д}_{ОС}$) алынган маанилери кийинчерээк жезге (II) карата түрдүү гумин препараттардын детоксицирлөө жөндөмдүүлүгүн салыштыруу үчүн пайдаланылды.

Гумин препараттары уулуулукту көрсөткөн жок жана буудайдын өсүшүнө стимулдаштыруу таасирин көрсөттү. Бардык эксперименталдык чекиттер үчүн тамырлардын узундугу контрольдон 100±20% интервалында болду.

Жез иондоруна эң олуттуу детоксицирлөөчү таасирди ГК жана КГК көрсөттү, алар жез (II) уулуулугун минималдуу концентрацияда 5 мг/л дагы төмөндөтө алды, ал эми 50 мг/л ден баштап жез (II) толук детоксикациялай алды. ГМК жана ФГК аз детоксикациялоо жөндөмдүүлүгүн көрсөтүштү. ФГК менен ГМК үчүн толук детоксикациялоо 100 мг/л концентрацияда байкалды. КГК 100 мг/л концентрацияда өсүмдүктөрдүн тамырларынын өсүшүнө стимулдаштыруу таасирин көрсөтөрү аныкталды (7-сүрөт).



7-сүрөт. Cu^{2+} иондорунун (1,0 мг/л) гумин препараттары (50 мг/л) менен детоксикациялоосуна өсүмдүктөрдүн тамырларынын сыноосу

Д жана $К^{Д}_{ОС}$ лардын эсептелген маанилери (14-табл.) көрсөткөндөй, жез (II) иондоруна тийгизген детоксицирлөөчү таасири боюнча ГП төмөнкү катарга жайланышат: ОГК>ФК>КГК>ГК>NГК≥ФГК>ГМК. Бул катар гумин препараттарындагы функционалдык топтордун өлчөмү жана алардын жез комплекстеринин туруктуулук константаларынын маанилери менен ылайыкташат.

14-таблица - Жез иондорунун гумин препараттары менен детоксикацияланыш параметрлери

ГП	Д	$К^{Д}_{ОС}$, л/кг ГП	$К^{Д}_{ОС}$, л/кг С
ГК	0,76	$6,33\cdot10^{4}$	$1,00\cdot10^{5}$
ФК	0,85	$1,1\cdot10^{5}$	$1,88\cdot10^{5}$
ГМК	0,67	$4,44\cdot10^{4}$	$6,97\cdot10^{4}$
ОГК	0,88	$1,60\cdot10^{5}$	$2,68\cdot10^{5}$
КГК	0,81	$8,52\cdot10^{4}$	$1,34\cdot10^{5}$
ФГК	0,71	$4,89\cdot10^{4}$	$7,60\cdot10^{4}$
NГК	0,72	$5,40\cdot10^{4}$	$8,58\cdot10^{4}$

Ушундай эле маалыматтар Latuca Sativa L салаттын уруктары менен болгон тесттерде жүргүзүлгөн вегетациялык эксперименттер боюнча алынган (15-табл.). Тесттин жообу болуп биомассанын кургак салмагы болду, уу зат катарында кадмийдин (II), коргошундун (II), жездин (II) сульфаттары тандалды. Тажрыйбалар азыктануу эритмелерин жана керанзитти индифференттик кармоочу катары пайдалануу менен жүргүзүлдү. Гумин препараттар оор металлдардын уулантуучу таасирин төмөндөтөрү аныкталды. Мисалы, тест-элес салатынын биомассасынын түшүмү кадмий (II) таасири астында контрольдон 44,44%-га чейин төмөндөсө, 50 мг/л концентрациядагы кээ бир ГПнын катышуусунда 71%-дан 82%-га чейин жогорулайт. Гумин препараттарынын азайтуу эффектиси когошун (II) жана жез (II) менен болгон тажрыйбаларда дагы даана көрүндү.

Ууландыргычтыгы боюнча текшерилген металлдар төмөнкү катарда жайланышат: Cu(II) > Pb(II) > Cd(II). Д жана $К^{Д}_{ОС}$ эсептелген маанилери көрсөткөндөй детоксицирлөөчу жөндөмдүүлүгү боюнча гумин препараттары төмөнкү катарга жайланышат: ОГК>ФК>ГК>КГК>ФГК>NГК>ГМК, мындай катар булардын ушул металлдарга тектештигинин көбөйүшүнө ылайыктуу келет.

15-таблица - Металл иондорунун гумин препараттары менен уусуздандыралышы (вегетациялык эксперименттер боюнча, металл иондорунун концентрациясы 0,5 мг/л, ГП=50 мг/л)

ГП	Д	$K_{OC}^{Д}$, л/кг ГП	Д	$K_{OC}^{Д}$, л/кг ГП	Д	$K_{OC}^{Д}$, л/кг ГП
	Cd^{2+}		Pb^{2+}		Cu^{2+}	
ГК	0,30	$8,57\cdot10^{3}$	0,35	$1,08\cdot10^{4}$	0,36	$1,12\cdot10^{4}$
ФК	0,34	$1,03\cdot10^{4}$	0,37	$1,17\cdot10^{4}$	0,42	$1,44\cdot10^{4}$
ГМК	0,26	$7,02\cdot10^{3}$	0,28	$7,77\cdot10^{3}$	0,27	$7,39\cdot10^{3}$
ОГК	0,40	$1,33\cdot10^{4}$	0,40	$1,33\cdot10^{4}$	0,44	$1,57\cdot10^{4}$
КГК	0,30	$8,57\cdot10^{3}$	0,36	$1,12\cdot10^{4}$	0,36	$112\cdot10^{4}$
ФГК	0,29	$8,16\cdot10^{3}$	0,33	$1,12\cdot10^{4}$	0,34	$1,03\cdot10^{4}$
NГК	0,28	$7,77\cdot10^{3}$	0,28	$7,78\cdot10^{3}$	0,30	$8,57\cdot10^{3}$

4-Глава. Гумин препараттарынын атразиндин суу эритмесинде жүргөн формасына жана уулуулугуна көрсөткөн таасири

Атразин отоо чөптөргө каршы күрөшүүдө кеңири колдонулуучу симтриандык гербициддер түркүмүнө кирет. Топуракта чогулганда атразин катуу ууландыргыч таасирин тийгизет. Топурактагы микроорганизмдер аркылуу молекуланын структурасынын бузулушу менен толук ажыроо 18-20 айдан кийин келет, бирок ажыроо ылдамдыгы температурага жана климаттык шарттарга көз каранды. Атразиндин уулулугу ал топурактын органикалык компоненттери менен байланышканда төмөндөйт.

Атразиндин экосистемалардагы активдүүлүгүн алдын ала айтуу жана жашоо формалаларын сыноо үчүн ГП менен байланышын сандык мүнөздөмөсү жүргүзүлдү. Иште “өтө таза” квалификациядагы атразинди (99,97%) (Ehrendorf, США) пайдаландык.

Изилденүүчү гумин препараттардын атразин менен байланыш жөндөмдүүлүгүн аныктоо үчүн ультрафильтрация методу колдонулду. Ультрафильтрация 4,6 атм. басымда жүргүзүлдү. Атразинди ультрафильтратта аныктоо HPLC метод менен ишке ашырылды, мында диоддук матрицанын негизинде ультрафиолеттик детектор менен жабдылган System Gold^{TM} Model 126 (Beckman, США) хроматографы пайдаланылды.

Гумин препараттарынын жаңы даярдалган эритмесине атразиндин эритмесин куйдук. Реакциялык системадагы атразиндин концентрациясы $C_A=1\cdot10^{-5}$ М түздү. $C_{ГП}$ 0,1 ден 0,7 г/л чейин өзгөртүлдү. Тажрыйбаларды 22^0С жүргүздүк, реакциялык чөйрөнүн иондук күчү 0,1 М KCl менен түзүлдү. 24 саат өткөндөн кийин фильтратта атразиндин санын аныктадык.

Ультрафильтрация үчүн өткөрүү чеги < 1000Да болгон YM-1 Amicon (США) мембраналык фильтрлер колдонулду. Хроматографиялык колонка Ultrasphere ОДС (Beckman, США) 4,6х15 см көлөмгө ээ болгон. Элюент катарында суу-ацетонитрил 50:50 (көлөмү боюнча) $3{,}18\cdot10^{-3}$М HCl алып жүргөн аралашма колдонулду; элюрлөө ылдамдыгы 1мл/мин түздү. Колонкадан чыккандагы оптикалык тыгыздыкты регистрациялоо 250 нм де жүргүзүлдү.

Атразиндин гумин препараттар менен байланыш константасын (C_A/[A]) ГП концентрациясынан ($C_{ГП}$) көз карандылык ийри сызыгынын жактыгынын тангенс бурчу катары эсептедик:

$$(C_A/[A])-1=K_{св}\cdot C_{ГП}\,, \qquad (5)$$

мында [A] – бош атразиндин тең салмактык концентрациясы; C_A – эритмедеги атразиндин алгачкы концентрациясы; $C_{ГП}$ – ГПнын жалпы концентрациясы.

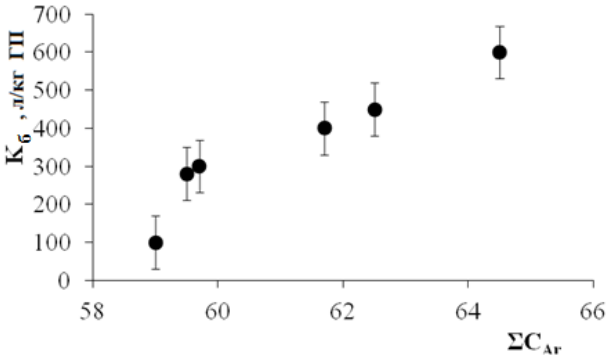
Атразиндин гумин препараттар менен байланыш константаларынын маанилери 124-583 л/кг дан 0,88 г/кг чейинки чек-арада өзгөрүлөт, бул болсо атразиндин ГПнын кээ бир үлгүлөрү менен болгон байланышынын бектигин жана тектештигинин ар түрдүү экендигин көрсөтөт (16-табл.).

16-таблица - Реакциялык системадагы гумин препараттардын 0,7 г/л (pH 4,0; KCl суз ; t=25^{0}C) концентрациясындагы байланышкан атразиндин саны жана байланыш константалары ($K_б$)

ГП	$K_{св}$, л/кг ГП	S, моль/кг ГП	S, г/кг ГП
ГК	350	$2{,}6\cdot10^{-3}$	0,56
ФК	450	$3{,}4\cdot10^{-3}$	0,73
ГМК	394	$3{,}3\cdot10^{-3}$	0,71
ОГК	583	$4{,}1\cdot10^{-3}$	0,88
КГК	297	$2{,}5\cdot10^{-3}$	0,53
ФГК	260	$2{,}4\cdot10^{-3}$	0,51
NГК	124	$1{,}1\cdot10^{-3}$	0,23

^{13}C ЯМР маалыматтары боюнча корреляциялык анализ көрсөткөндөй, гумин препараттарындагы ароматтык көмүртектин интегралдык өлчөмү менен $K_б$ маанилеринин ортосунда байланыш бар (8-сүрөт). ГМК гана чыгарып таштоо керек. Балким, мындай учурда ГП жана атразиндин ортосунда гидрофобдук аракеттенүү үстөмдүк кылат. Гумин препараттарынын концентрациясынын көбөйүшү менен атразиндин байланышкан саны көбөйөт, бирок, гумин препараттарынын массасынын бирдигине кайта эсептегенде бул маанилердин ортосунда түз көз карандылык байкалбайт. Балким,

байланыштыруучу борборлордун саны менен катар алардын супрамолекулалык системадагы мейкиндикте жайланышы дагы маанилүү рольду ойнойт. Ушуга байланыштуу гумин препараттарынын ар бир белгиленген концентрациясы үчүн S чоңдугунун маанилери, аны менен бирге өзгөрүүнүн көрсөтүлгөн аралыгына тиешелүү чоңдуктардын орточо мааниси аныкталды. Бул $К_б$ чоңдуктарына да тиешелүү.



8-сүрөт. Өзгөрүлмө $К_б$ – ΣC_{Ar} жуптар үчүн чекиттик диаграмма

Атразиндин байланышынын ГПдагы функционалдык топтордун өлчөмүнө жараша көз карандылыгы изилденди (17-табл.). Ар түрдүү үлгүлөрдү салыштырганда алардын курамындагы функционалдык топтордун өлчөмүнө карата атразиндин тектештиги корреляцияга берилбейт.

Реакциялык системанын көлөм бирдигинде гумин препараттарынын тигил же бул функционалдык топторунун өлчөму бош атразиндин концентрациясынын төмөндөшүнүн белгилүү деңгээлине жетишүүгө алып келип, ал ар бир препарат үчүн өзүнчө болот (17-табл.).

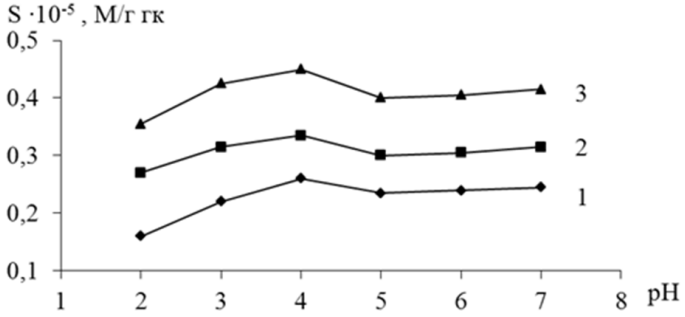
Атразиндин белгилүү санын байланыштыруу үчүн керектелүүчү карбоксилдик топтордун эритмедеги концентрациясынын мааниси боюнча гумин препараттары төмөнкү катарга жайланышат:
ФК<ОГК<ГМК<ГК<ФГК<КГК<NГК.

ГПнын ушундай эле жайланышы карбонил топтору боюнча түзүлгөн катарда да байкалат. Эрежеге туура келбеген катары ФГК жана КГК орун алмашканын көрсөтүүгө болот: ФК≤ОГК<ГМК<ГК<ФГК<КГК<NГК. Фенолдук топтордун маалыматтары боюнча ГМК катардын башында жайланышат. Башка олуттуу өзгөрүүлөр байкалган жок.

17-таблица - Реакциялык системадагы гумин препараттарынын, атразиндин белгилүү үлүшүн байланыштыруу үчүн керектелүүчү функционалдык топторунун концентрациясы. Атразиндин алгачкы концентрациясы C_A=1,0·10^{-5} М

ГП	байланышкан атразиндин үлүшү					
	5 %			10 %		
	COOH, моль/л	Ar–OH, моль/л	CO, моль/л	COOH, моль/л	Ar–OH, моль/л	CO, моль/л
ГК	1,06·10^{-3}	0,48·10^{-3}	0,31·10^{-3}	1,94·10^{-3}	0,83·10^{-3}	0,58·10^{-3}
ФК	0,58·10^{-3}	0,39·10^{-3}	0,17·10^{-3}	1,54·10^{-3}	0,90·10^{-3}	0,37·10^{-3}
ГМК	1,08·10^{-3}	0,27·10^{-3}	0,21·10^{-3}	1,82·10^{-3}	0,78·10^{-3}	0,58·10^{-3}
ОГК	0,80·10^{-3}	0,40·10^{-3}	0,17·10^{-3}	1,60·10^{-3}	0,80·10^{-3}	0,34·10^{-3}
КГК	1,08·10^{-3}	0,55·10^{-3}	0,32·10^{-3}	2,00·10^{-3}	0,78·10^{-3}	0,58·10^{-3}
ФГК	1,07·10^{-3}	0,49·10^{-3}	0,37·10^{-3}	2,42·10^{-3}	1,09·10^{-3}	0,80·10^{-3}
NГК	1,71·10^{-3}	1,20·10^{-3}	0,71·10^{-3}	2,50·10^{-3}	1,89·10^{-3}	1,24·10^{-3}

Чөйрөнүн кычкылдуулугунун атразиндин байланышына тийгизген таасирин билүү үчүн pH менен иондук күчтүн ар түрдүү маанилеринде, гумин кислоталарынын мисалында ($\overline{M}_W$=55 кДа) тажрыйба жүргүзүлдү. Гумин кислоталарынын концентрациясы 0,7 г/л түзгөн. Атразиндин гумин кислоталары менен өтө эле натыйжалуу байланышы pH=4 байкалат (9-сүрөт).

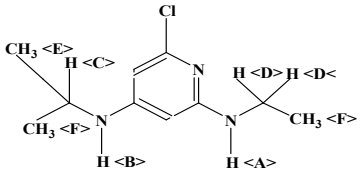


9-сүрөт. Атразиндин гумин кислоталары менен байланышынын чөйрөнүн pH-на көз карандылыгы: *I*=0,1М KCl (1); *I*=0,05М KCl (2); KCl суз (3).

Гумин кислоталарынын полиэлектролиттик табиятын эске алуу менен pH=4 чейин ГК бетине белгилүү зарядды берүүчү иондошулган топтордун саны көбөйөт деп чечүүгө болот [Ш.Жоробекова, 1986]. Бирдей заряддалган кислоталык калдыктардын түртүлүүсүнүн натыйжасында, ГКнын молекулалык

структурасы бошоңдойт, бул болсо атразиндин байланыштыруучу борборлорго кирүүсүн жеңилдетет.

Атразиндин супрамолекулалуу гуминдик рецепторлор менен байланышуусун изилдөө үчүн: ^{1}H ЯМР бир мезгилдеги спектроскопия; ядролук корреляция убактысын релаксометриялык ченөө; импульстук удаалаштык менен каныгунун айырмасын көрсөтүүчү спектроскопия (STD ЯМР) тандап алынды. Баардык ЯМР эксперименттер Bruker Advance MHz спектрометринде аныкталды, бул спектрометр 55 мм Bruker (BB2) датчиги жана магниттик талаанын импульстуу градиенттер системасы менен жабдылган. Спектрлерди 298 К, 95% H_2O/5% D_2O кармаган 1 мл 0,2 М ацетаттык буферде (pH 4,0) ченедик. Каныгууну жылдыруучу айырмалык спектрлерди Овенхаузердин ядролук эффектерди ченөө үчүн модификацияланган импульстуу ыраттуулукту колдонуу менен жаздык. Релаксометриялык өлчөөлөр импульстуу ыраттуулукту кайталама инверсия жана CPMG (Carr-Parcell- Meiboom-Gill) методдору менен жүргүзүлдү.



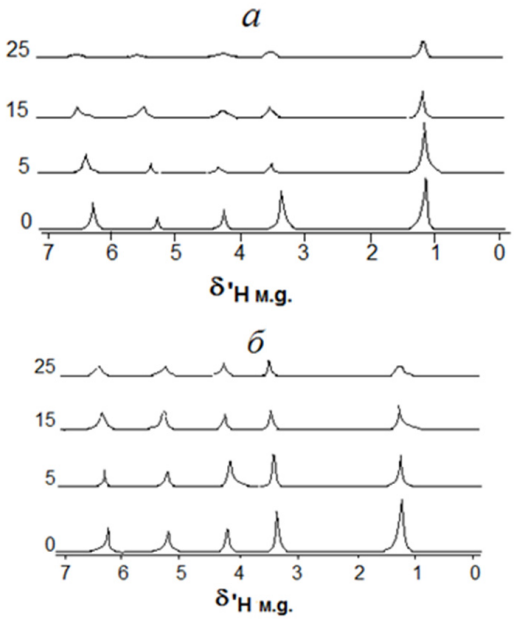
Атразин төмөнкүдөй структуралык формулага ээ:

Атразиндин ^{1}H ЯМР спектри төмөнкү сигналдар менен мүнөздөлөт:

^{1}H	сигнал					
	A	B	C	D	E	F
м.д.	6,3	5,4	4,17	3,46	1,22	1,21

Атразиндин рецепторлор менен байланышууга жөндөмдүүлүгү анын негиздүүлүгү жана молекуласындагы электрондук тыгыздыгынын бөлүнүшү менен шартталган. ГП протондук сигналдарды кеңейтет жана химиялык жылышууларга алып келет (10-сүрөт). Мында өзгөрүлүү даражасы, ГП тибине жана алардын концентрациясына көз каранды болот. Изилденген ГП катарында (ФК, ГК, ГМК) өтө эле белгилүү таасирди ФК көрсөтөт, ал ^{13}C ЯМР маалыматтары боюнча ароматтык көмүртектин жана функционалдык топтордун (хромофорлор) жогорку өлчөмү менен мүнөздөлөт. Бул белгилери боюнча алардан ГК жана ГМК калып калат. Мүмкүн, атразиндин ГМК менен өз ара аракеттенүүсүндө гидрофобдук байланыштар басымдык кылар. Мындай байкоолор атразиндин гумин препараттарынын супрамолекулалык агрегаттары менен байланышы тууралуу химиялык анализдердин маалыматтарына туура келет (16-табл.). Атразиндин ГП менен аракеттенүүсүнүн натыйжасы болуп, молекулалардын кыймылынын чектелиши жана ЯМР спектрлериндеги ^{1}H сигналдарынын кеңейиши эсептелет. Кошулуучу ФК концентрациясы көбөйгөн сайын атразиндин спектрлеринде сигналдардын ордунан жылышы ачык-айкын

байкалат. 25 мг/мл ФКда H<D> сигнал 3,46 дан 3,50 м.д. чейин, ал эми H<A> жана H<B> сигналдары 6,30 жана 5,40 тан 6,78 жана 5,80 м.д. га чейин жылышат. Мындай жылыштар атразин менен ФК комплементардык функционалдык топторунун ортосундагы суутектик байланыштын пайда болушу менен байланышкан. ГК атразиндин ^{1}H сигналына ушундай эле, бирок начарыраак таасир тийгизет. ГМК көрсөтүлгөндөр менен катар H<E> жана H<F> тиешелүү ^{1}H сигналдардын жылышын чакырат, муну атразиндин диметилизопропилдик топторунун ГМК менен гидрофобдук байланышына

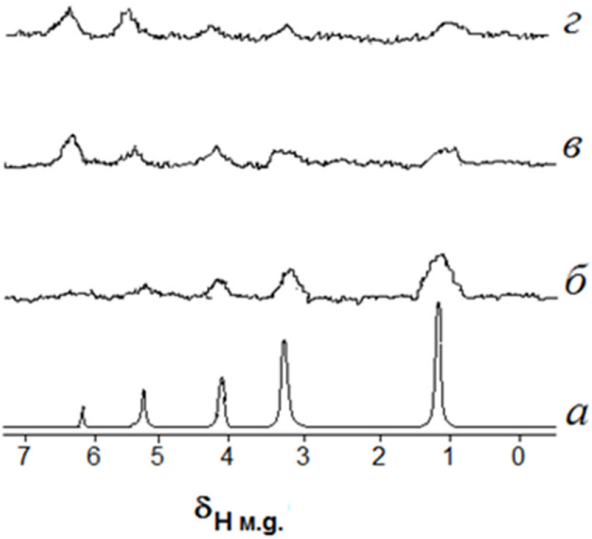


10-сүрөт. Атразиндин а) ФК, б) ГК, в) ГМК менен аралашмасындагы ^{1}H ЯМР спектрлери

STD спектрлеринде (11-сүрөт) H<A>, H<B>, H<D> сигналдары жакшы көрүнөт, бул тиешелүү топтордун атразиндин ГП менен байланышына катышканын аныктайт. ФК менен болон учурда бул сигналдар өтө эле көрүнүп турат, ГК менен болгон спектрлерде сигналдар азыраак интенсивдүү. Буларда атразиндин метилдик топторунун протондорунун H<E> жана H<F> сигналдары да көрүнөт, бул болсо атразиндин гумин кислоталары менен байланышында гидрофобдук күчтөрдүн катышуусу мүмкүн экендигин көрсөтөт. Атразиндин ГМК катышуусундагы STD спектрлеринде H<E> жана H<F> протондорунун

сигналдары атразиндин башка протондорунун сигналдарына салыштырганда өтө эле ачык көрүнүп турат. Бул болсо атразин жана ГМК ортосундагы гидрофобдук аракеттенүүнүн басымдуулугу менен байланышы мүмкүн.

Атразиндин баардык протондору үчүн релаксация убактыларынын T_1 жана T_2 маанилери ГПнын концентрациясы көбөйгөн сайын азаят (18-табл.). ФК кошулганда T_1 жана T_2 төмөндөшү көбүрөөк байкалат. ФКнын концентрациясы 25 мг/мл болгондо T_1 контрольдук мааниси 86,94% га азаят, ал эми ГК менен болгон учурда төмөндөө 29,50%га гана жетет. ФК аны менен бирге спин-спиндик релаксация (T_2) убактысын контрольго салыштырганда 87,3%га кыскарат. ГК учурунда протондун T_2 H<A>38,05%га төмөндөйт. ГМК нын концентрациясы көбөйгөндө ФК караганда жалаң эле T_2 азыраак төмөндөтпөстөн, мында H<A> жана H<B> караганда H<E> менен H<F> үчүн T_2 дагы көбүрөөк кыскарышы байкалат. Келтирилген маалыматтар атразиндин функционалдык топторунун гумин препараттарынын комплементардык структуралык фрагменттери менен аракеттенүүсү жөнүндө жана алардын жаратылышынын, пайда болгон бирикмелердеги протондордун релаксациясына тийгизген таасири жөнүндө маалымат берет.



11-сүрөт. Атразиндин гумин препараттары менен pH=4 төгү ^{1}H ЯТД спектрлери: а) ЯМР шоолаландырбаган контрольдук спектрлери; б) ФК менен; в) ГК менен; г) ГМК менен

18-таблица - ^{1}H атразиндин ГП концентрациясындагы (мг/мл) 298^{0} К, pH=4 спин-торчолуу T_1 жана спин-спиндик релаксация T_2 убактысы, корреляция $\tau_{(псек)}$ убактысы

Концентрация ГП	$T_{1(сек)}$						$T_{2(сек)}$						$\tau_{(псек)}$					
	H_A	H_B	H_C	H_D	H_E	H_F	H_A	H_B	H_C	H_D	H_E	H_F	H_A	H_B	H_C	H_D	H_E	H_F
ГК																		
0	5,67	5,50	4,14	1,58	1,10	1,12	1,34	1,30	1,20	1,00	0,90	0,90	2,67	2,48	0,49	0,23	0,20	0,21
5	5,47	5,49	4,02	1,46	1,05	1,04	1,10	1,12	1,10	0,90	0,84	0,86	2,89	2,27	0,56	0,28	0,24	0,23
10	5,12	5,18	3,98	1,37	0,97	0,94	0,98	0,90	0,90	0,84	0,80	0,80	3,35	3,38	0,76	0,28	0,22	0,23
15	5,30	5,32	3,56	1,40	0,92	0,88	0,75	0,74	0,80	0,78	0,76	0,74	3,37	3,40	0,80	0,35	0,31	0,30
20	4,31	4,28	3,14	1,32	0,88	0,82	0,63	0,62	0,86	0,72	0,72	0,68	3,44	3,44	0,85	0,50	0,44	0,43
25	4,00	3,98	3,10	1,28	0,86	0,79	0,59	0,58	0,80	0,70	0,68	0,64	3,75	3,46	0,98	0,54	0,46	0,45
ФК																		
5	1,60	1,58	1,20	0,67	0,45	0,44	0,33	0,30	0,28	0,29	0,24	0,25	2,85	2,78	0,70	0,34	0,23	0,18
10	1,32	1,30	1,08	0,54	0,35	0,36	0,30	0,26	0,25	0,23	0,20	0,20	3,87	3,69	0,98	0,42	0,30	0,24
15	1,00	1,01	0,86	0,43	0,30	0,31	0,24	0,22	0,22	0,20	0,18	0,17	4,96	4,10	1,12	0,47	0,40	0,30
20	0,85	0,80	0,60	0,39	0,24	0,25	0,20	0,17	0,20	0,18	0,16	0,16	5,84	5,75	1,20	0,54	0,48	0,46
25	0,74	0,71	0,74	0,30	0,21	0,22	0,17	0,15	0,19	0,17	0,14	0,14	5,22	6,04	1,47	0,60	0,54	0,52
ГМК																		
0	5,67	5,50	4,14	1,58	1,10	1,12	1,34	1,30	1,20	1,00	0,91	0,90	2,67	2,48	0,49	0,23	0,20	0,21
5	4,85	4,80	3,90	1,46	0,98	0,96	0,96	0,97	0,94	0,86	0,89	0,78	2,94	2,93	0,58	0,24	0,26	0,27
10	4,45	4,40	2,78	1,39	0,86	0,86	0,77	0,76	0,70	0,77	0,85	0,68	3,37	3,38	0,96	0,27	0,33	0,30
15	3,68	3,63	2,20	1,26	0,72	0,70	0,69	0,70	0,64	0,69	0,83	0,52	3,42	3,44	1,12	0,38	0,32	0,30
20	3,50	3,25	1,96	1,19	0,68	0,66	0,65	0,67	0,58	0,62	0,78	0,46	3,51	3,52	1,50	0,47	0,42	0,40
25	3,28	3,20	1,54	1,11	0,62	0,64	0,60	0,62	0,54	0,58	0,38	0,34	3,75	3,76	1,52	0,50	0,46	0,45

T_1 жана T_2 эритмеде корреляциянын убактысына (τ_c) баш иет, ал болсо молекуланы бир радианга ротациялоо үчүн, керектелүүчү эффективдүү орточо убакыт катары аныкталат. Атразиндеги протондук ядролордун корреляциялоо убактысы гумин препараттарынын концентрациясы жогорулаган сайын көбөйөт. Гумин препараттарынын атразиндин ылдамдагынын азайышына тийгизген таасири корреляция убактысынын көбөйүшү менен түшүндүрүлөт. Башка ГПларга салыштырганда ФК өтө эффективдүү таасир тийгизет жана H<A> менен H<B> үчүн контрольго салыштырганда корреляция убактысын (τ_c) 2,4 эсе көбөйтөт.

Ошентип, жогоруда келтирилген маалыматтар атразиндин ГП менен коваленттик эмес байланыштарын далилдейт, ал суутектик байланыштардын пайда болушу, гидрофобдук өз-ара аракеттешүү, зарядды ташымалдоо менен комплекстерди пайда кылуу жана $\pi - \pi$ комплекстер аркылуу иш жүзүнө ашырылышы мүмкүн.

Атразиндин суу чөйрөсүндө гидролизденишине гумин препараттарынын катализдик таасири

Атразиндин гидролизин реакциянын төмөнкүдөй теңдемеси менен берүүгө болот:

$$\text{Атр} + \text{К}_{at} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{Атр}\cdot\text{К}_{at}) \leftrightarrow (\text{Атр}\cdot\text{К}_{at})^{\#} \rightarrow \text{Атр OH} + \text{К}_{at} + \text{H}^+ + \text{Cl}^- \qquad (6)$$

Реакциянын ылдамдагы реакциянын баардык катышуучуларынын концентрациясына көз карандагы болот:

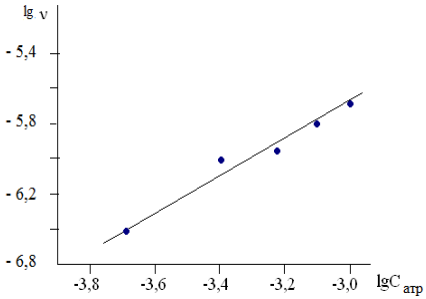
$$-\frac{dC_{атр}}{dt} = kC_{атр}C_{H_2O}C_{kat.} \qquad (7)$$

мында k - реакциянын ылдамдыгынын константасы; $C_{атр}$ - убакыттын τ учурундагы атразиндин калдык концентрациясы; $C_{кат}$ - катализатордун концентрациясы. Каталитикалык реакциянын ылдамдыгынын мааниси катализатордун массасынын бирдигине эсептелүүсүнө байланыштуу, жана дагы суу ашыкча алынгандыктан анын реакциялык системадагы концентрациясын турактуу деп алып 6-теңдемени төмөнкүчө жазууга болот:

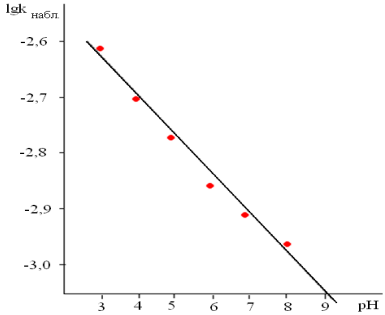
$$\upsilon = -\frac{dC_{атр}}{dt}\cdot\frac{1}{C_{kat.}} = k_{набл.}C_{атр}, \qquad (8)$$

мында k-ылдамдыктын байкалуучу константасы жана $k_{байк}=k\cdot[H_2O]$.

8-теңдемени колдонуу менен эксперименталдык маалыматтарды иштеп чыгуу, реакциянын 1-иретине тиешелүү сызыктуу графикти түзүүгө мүмкүндүк берди (12-13 сүрөттөр).



12-сүрөт. Атразиндин гидролизинин ылдамдыгынын анын концентрация-сына көз карандуулугу (pH 4; 22^0C)



13-сүрөт. Атразиндин гидролизинин чөйрөнүн pH на көз карандуулугу ($C_{атр}$=2,0·10^{-4} м/л; 22^0 C)

Атразиндин гидролизинин 15^0C, 25^0C жана 35^0C изилдедик. Реакциялык системадагы атразиндин концентрациясы 1,85·10^{-4} моль/л болгон. ГП менен болгон тажрыйбаларда атразиндин эритмесине алардын суу суспензиясынын берилген көлөмдөрүн кошуп, pH ты белгилүү маниге жеткирдик. Үлгүнү 5 мл ден алып андагы атразиндин өлчөмүн аныктадык. Суу эритмесиндеги атразиндин концентрациясын HPLS методу менен Zorbox-C stainless stell колонкаларында (0,25x4,6мм) 254 нм UV детекциясында анализдедик. Мобилдик фаза катары метанол-суу (425:75, v/v) колдонулду.

Эксперименталдык маалыматтардан билинип тургандай атразиндин гидролизинин ылдамдыгы, чөйрөнүн кычкылдуулугун жогорулашы менен жогорулайт, бул процессти кислоталык катализ деп эсептөөгө негиз боло алат.

Атразин ГК менен аралашканда ГК жок кычкыл эритмесине караганда алда канча бат ажыроосу аныкталды. Реакциялык системадагы ГК өлчөмү көбөйгөн сайын атразиндин гидролиз даражасы жогорулайт (18-таблица). Бирок, бул чоңдуктардын ортосунда сызыктуу көз карандылык байкалбайт. Атразиндин гидролизине, ар башка өлчөмдөгү кислоталык функционалдык топтору менен мүнөздөлүүчү бөлөк гумин препараттардын каталитикалык таасирин салыштыруу үчүн, алар катышкан реакциялардын кинетикалык параметрлери аныкталды (19-табл.).

19 – таблица - Ар түрдүү концентрациядагы препараттардын катышуусунда атразиндин гидролиз реакциясынын кинетикалык параметрлери (күн$^{-1}$) (t=25^{0}C; pH-тын алгачкы мааниси 4)

ГП	0,5 г/л		1,0 г/л		2,0 г/л		3,0 г/л		4,0 г/л	
	$k_н \cdot 10^3$	$\tau_{1/2}$	$k_н \cdot 10^3$	$\tau_{1/2}$	$k_н \cdot 10^3$	$\tau_{1/2}$	$k_н \cdot 10^3$	$\tau_{1/2}$	$k_н \cdot 10^3$	$\tau_{1/2}$
ГК	3,33	208	3,68	188	5,09	136	5,54	125	5,82	119
ФК	3,77	200	4,03	172	5,33	130	5,72	121	5,87	118
ГМК	3,09	224	3,43	202	3,55	195	4,07	170	4,88	142
ОГК	3,91	177	4,22	164	5,50	125	5,87	118	6,30	110
КГК	3,22	215	3,85	180	4,50	154	4,88	142	5,02	138
ФГК	3,21	216	3,64	190	4,12	168	4,85	146	4,95	140
NГК	2,16	320	2,47	280	4,56	152	4,62	150	4,32	160

ГК катышуусунда атразиндин гидролиз реакциясы pH=4 эритмесине караганда өтө төмөнкү жыштыктагы фактору (A_0) менен мүнөздөлөт, бул болсо ГКнын молекулалык табияты менен байланышкан статистикалык фактор менен шартталган болуу керек. ГКнын концентрациясынын көрсөтүлгөн аралыгында өзгөрүлүшү активдештирүү энергиясынын маанисине олуттуу таасир тийгизбейт (20-табл.).

20 –таблица - Атразиндин гидролиз реакциясы үчүн жыштык факторунун жана активдештирүү энергиясынын маанилери

Параметр	pH 4	ГК реакциялык системадагы концентрациясы, г/л				
		0,5	1,0	2,0	3,0	4,0
$E_{акт,}$ ккал/М	15,75	7,19	7,13	7,02	7,00	6,97
A_o, день$^{-1}$	$1{,}02 \cdot 10^4$	$2{,}45 \cdot 10^3$	$2{,}48 \cdot 10^3$	$3{,}02 \cdot 10^3$	$1{,}78 \cdot 10^3$	$1{,}82 \cdot 10^3$

Гумин препараттарынын катализлик активдүүлүгү менен алардын кислоталык функционалдык топторунун өлчөмүнүн ортосунда кандайдыр-бир корреляция жоктугу аныкталды. Бул болсо, ГП каталитикалык активдүүлүгү кислоталык топтордун санына гана көз каранды болбостон, бул топтордун молекулалардын структурасындагы жайланышына да көз каранды экендиги менен шартталат.

Детоксикация коэффициенттери жана атразиндин гумин препараттары менен байланышынын токсикологиялык константалары

Атразиндин гумин препараттары менен детоксикациясынын физико-химиялык параметрлери, текст-объект катары буудай өсүмдүгүн Triticum

aestivum (интенсивдүү сорту) колдонуу менен лабораториялык-вегетациялык эксперименттердин жыйынтыктарынын негизинде эсептелди.

Тест-жооп катары жер үстүндөгү чийки биомасса пайдаланылды. Нейтралдуу субстрат катарында керамзит пайдаланылды, ага тамак болуучу эритмени жана гумин препараттарынын нейтралдашкан эритмелеринин белгилүү дозаларын кийирдик. ГП өсүмдүктөрдүн абалына тикеден-тике таасир көрсөтүүсү мүмкүн, ошондуктан ГПнын детоксицирлөөчү жөндөмдүүлүгүн сыпайы баалоо үчүн системанын ар бир компонентинин, атап айканда бош атразиндин, гумин препараттарынын жана атразиндин гумин препараттарынын катышуусундагы таасирин алдын-ала аныктоо керек. Алдын-ала атразиндин уулуулугунун диапазону аныкталды (14-сүрөт). Атразиндин контрольго салыштырганда өсүмдүктүн чийки биомассасынын салмагын 50%-га азайтууга мажбур кылгын концентрациясы $8{,}0 \cdot 10^{-6}$ М түздү.

14-сүрөт. Атразин үчүн дозага көз каранды эффектиси

Гумин препараттарынын концентрациясы ар башка тажрыйбаларда $0{,}1 \cdot 10^{-3}$ төн $0{,}4 \cdot 10^{-3}$ чейин кг ОС/л өзгөртүлдү. Алдын-ала ГПда уулуулук жок экендиги аныкталган. Буудай өсүмдүгүнүн биомассасы гумин препараттарынын таасири астында контрольдук маалыматтардан ашып, (100±0,7)%-дан (100±27)%-га чейин түздү. Өтө жогорку стимулдаштыруу активдүүлүктү ГК көрсөттү, алар чийки биомассанын салмагын контрольдон 127%-га жогорулатты. ГМК жана ФГК ГКга салыштырганда өтө төмөнкү активдүүлүктү ОГК жана ФК көрсөттү. Эң төмөнкү стимулдаштыруучу активдүүлүктү ОГК жана ФК көрсөттү, алардын таасири астында биомассанын көбөйүшү эксперименталдык катанын чегинде болду. Гумин препараттарын берүү, атразиндин изилденген бардык концентрациядагы уулуулугун төмөндөтүүгө түрткү берди. $К_{ОС}^{Д}$ чоңдугун 9-формула боюнча аныктадык:

$$K_{OC}^{Д} = \frac{Д}{C_{ГП} - Д \cdot C_{ГП}} \quad (9)$$

$К_{ОС}^{Д}$ маанисин колдонуу менен гумин препараттарынын максималдуу концентрациясында алар менен байланышкан атразиндин саны ($S^{Д}$) эсептелди:

$$S^{Д} = \frac{C_{А} - [А]}{C_{ГП}} \quad (10)$$

мында [А] – бош атразиндин концентрациясы; $C_{ГП}$ – гумин препараттарынын эсептөөлөр үчүн максималдуу катары тандалган концентрациясы; $C_{А}$ – атразиндин берилген концентрациясы.

$$[A] = \frac{C_{А}}{К_{ОС}^{Д} \cdot C_{ГП} + 1} \quad (11)$$

Атразиндин байланыш константасынын ($К_{ОС}^{Д}$) детоксикациялоо коэффициентине (Д) салыштырганда артыкчылыгы төмөнкүчө, акыркысы детоксикациялоонун чекиттик баасын гана алууга мүмкүндүк берет, ал эми $К_{ОС}^{Д}$ болсо изилденүүчү препараттардын концентрациясынын бардык диапазонундагы детоксицирлөөчү жөндөмдүүлүгүнүн мүнөздөмөсү болуп эсептелет. Мындан тышкары, $К_{ОС}^{Д}$ колдонуу токсикологиялык эксперименттердин жыйынтыктарын химиялык эксперименттер менен салыштыруу жүргүзүүгө мүмкүндүк берет. Изилдөөлөр көрсөткөндөй бардык сыналуучу препараттар атразиндин уулуулук деңгээлин төмөндөтөт. Детоксикация коэффициенттеринин Д маанилери болжолдонгон толук детоксикациядан 78% ашпайт. $К_{ОС}^{Д}$ чоңдуктарын, мурда эсептелген $К_{б}$ константалары менен салыштырганда, алардын абсолюттук чоңдуктары жана өзгөргүчтүк мүнөздөмөсү боюнча туура келбегендигин көрсөттү. $К_{ОС}^{Д}$ $К_{б}$ маанисин орто эсеп менен бир-эки катарга ашырат. Мындан тышкары, атразиндин гиматомелан кислоталары менен байланыш константасы токсикологиялык маалыматтары боюнча катардын аягында калат. Бул болсо, химиялык байланышуу атразиндин гумин препараттары менен детоксикациясынын негизги механизми эмес экендигин күбөөлөйт. Атризиндин басылышы гумин препараттарынын өсүмдүктөрдүн өнүгүшүнө жана өсүшүнө стимулятордук таасири менен дагы шартталышы мүмкүн, бул болсо Д жана R_{d} чоңдуктарынын ортосундагы корреляция менен далилденди. Гумин препараттарынын жана алардын структуралык фрагменттеринин блогунун детоксицирлөөчү жөндөмдүүлүгү боюнча маалыматтардын анализи көрсөткөндөй, детоксикация коэффициентинин (Д), атразиндин гумин препараттары менен байланышынын токсикологиялык константасынын ($К_{ОС}^{Д}$)

чоңдуктарынын жана ГП структурасындагы ароматтык жана алифатикалык фрагменттеринин катыштарынын ортосунда көз карандылык бар (21-таблица).

21-таблица - Гумин препараттарынын өсүмдүктөрдүн өсүшүн активдүү стимулдаштыруу жана детоксицирлөөчү жөндөмдүүлүгүнүн атразинге карата салыштырмалуу мүнөздөмөсү

ГП	$\Sigma C_{Ar}/\Sigma C_{Alk}$	Rd	R_{d+T}	Д	$K_{OC}^{Д}$,л/кг	$S^{Д}$, моль/кг
ГК	4,34	127	113	0,78	$8,85\cdot10^{3}$	$1,45\cdot10^{-2}$
ФК	3,63	110	80	0,6	$3,75\cdot10^{3}$	$1,20\cdot10^{-2}$
ГМК	2,55	112	86	0,53	$2,81\cdot10^{3}$	$0,22\cdot10^{-2}$
ОГК	5,76	107	86	0,61	$3,81\cdot10^{3}$	$1,22\cdot10^{-2}$
КГК	4,06	125	107	0,71	$6,12\cdot10^{3}$	$1,17\cdot10^{-2}$
ФГК	3,52	117	99	0,69	$5,56\cdot10^{3}$	$1,10\cdot10^{-2}$
NГК	3,55	122	96	0,58	$3,31\cdot10^{3}$	$0,50\cdot10^{-2}$

Структурадагы ароматтык түзүүчүлөрдүн көбөйүшү бул препараттардын детоксицирлөө жөндөмдүүлүгүнүн жогорулашын шарттайт. Атразиндин детоксикациялоо коэффициентинин ГПнын ароматтык даражасына көз карандылыгы алардын ортосундагы $\pi-\pi$ аракеттенүүсүнүн манилүү ролун далилдейт, мунун натыйжасында жетишерлик туруктуу комплекстер пайда болот. Төмөнкү катар боюнча ароматтуулуктун төмөндөшү: КГК>ГК>ФГК>NГК>ГМК аларды атразин менен байланыштырууда функционалдык топтордун ролу жогорулашы мүмкүн, булар гумин препараттарынын структуралык фрагменттериндеги электрондордун $\pi-\pi$ байланышынын дефицитин кайсы бир даражада компенсациялайт. Функционалдык топтор атразиндин жана гумин препараттарынын молекулаларында электрон-донордук жана электрон-акцептордук борборлорду түзөт да, туруктуу комплекстердин пайда болушуна алып келет.

Корутундулар

1. Адабиятты карап чыгуунун, жана дагы жеке изилдөөлөрдүн натыйжаларынын негизинде гумус заттары полимолекулалык ассоциаттар деп эсептелүүчү супрамолекулалык ансамблдер (агрегаттар) катары каралды. Супрамолекулалык парадигманын негизинде гумус заттарынын реакцияга жөндөмдүүлүгү жана функционалдык атайындыгы субстраттарды молекулалык таанып билүү менен байланышкан, бул белгилүү химиялык маалыматты алып жүрүүчү реакциялык борборлордо жүзүнө ашырылат.

2. Кыргыз Республикасынын Кызыл Кыядагы көмүр кениндеги кычкылданган күрөң көмүрдөн экстракция, фракциялаштыруу жана дагы химиялык модификациялоо методдорун колдонуу менен гумин препараттары: гумин кислоталары, фульвокислоталары, гиматомелан кислоталары, криоструктуралашкан гумин кислоталары, оксигумин кислоталары, формилирлешкен (карбонилдешкен) гумин кислоталары, гумин кислоталарынын азот туундулары алынды. Гумин препараттары элементтик курамга, кычкылтек кармоочу функционалдык топторго, молекулалык-массалык бөлүнүшүнө анализденди. Электрондук, ^{13}C жана ^{1}H ЯМР-, ИК-спектроскопия, ЭПР методдору менен гумин препараттарынын структуралык фрагменттери идентификацияланды жана бул фрагменттерде салынган химиялык маалымат детерминдештирилди. Гумус заттарынын функционалдык спецификасын күчөтүү, реакцияга жөндөмдүүлүгүнүн эффективдүүлүгүн жогорулатуу жана касиеттеринин спектрин кеңейтүү, фракциялаштыруу жана багыттуу модификациялоо жолу менен ишке ашырылды.

3. Гумин препараттарынын металлдардын иондоруна (UO_2^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}) карата сорбциялык жөндөмдүүлүгү изилденди. Гумин препараттарындагы ион алмашуу процесстеринин сандык мүнөздөмөсү келтирилди. $K_{алм}$ чоңдугунун pH-на, сорбенттин толтурулуу даражасына көз карандылыгы жана протогендик топтордун иондошуу константаларынын ($K_{ион}$) маанилери менен бирдей ирээтте экендиги аныкталды. pH-тын кыска аралыгында жана төмөнкү толтурулуу даражаларында (2-6%) канаттандырарлык туруктуулук байкалды. Бирок, α көбөйүшү менен протондун металл ионуна алмашуу константаларынын ($K_{ион}$) мааниси бир кыйла азаят.

4. Металлдардын (UO_2^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}) иондорунун гидролиз процесстери изилденди. Моноядролуу (Cd^{2+} үчүн) жана көп ядролуу (UO_2^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+} үчүн) гидроксокомплекстердин пайда болушу аныкталды. Гидроксокомплекстердин туруктуулук константасы эсептелди, иондук тең салмактуулуктардын анализи жүргүзүлдү, эритмедеги pH-тын кеңири интервалында бөлүкчөлөрдүн бөлүнүш чектери аныкталды. Металл иондорунун гумин препараттары менен комплекс пайда кылуу процесстерин изилдөө үчүн металлдардын бош (гидратташкан) иондорунун үстөмдүк кылуучу областы тандалды.

5. Ар түрдүү методдорду (ион алмашуу сорбция, гель-фильтрлөө, полярография, ион алмашуу хромотография) колдонуу менен металл иондорунун гумин препараттары менен гетерогендик жана гомогендик системалардагы комплекс пайда кылуусу изилденди. Комплекстердин туруктуулук константалары эсептелди. Гумин препараттарынын кээ бир үлгүлөрүнүн металл иондоруна карата комплекс пайда кылуу

жөндөмдүүлүгүнүн айырмалуулугу аныкталды. Гумин препараттарынын жаратылышына карабастан, пайда кылуучу комплекстердин туруктуулугу боюнча металл иондору төмөнкү катарга жайланышат:
UO_2^{2+}>Cu^{2+}>Pb^{2+}> Cd^{2+}, бул катар Пирсондун “катаалдык” катары боюнча жайгашууга туура келет. Комплекстерди пайда кылуу процесстериндеги молекулярдык таануунун өзгөчөлүктөрү каралды, булар металл иондорунун электрондук конфигурациясына жана гумин препараттарынын донордук атомдоруна негизделген.

6. Атразиндин гумин препараттары менен ар түрдүү шарттардагы байланышы изилденди. Гумин препараттарынын байланыш константалары ($К_б$) жана алардын маанилеринин гумин препараттарынын мүнөздүү белгилерине көз карандылыгы аныкталды. Импульстук уулалаштык каныгууну жылдырган STD ЯМР айырмачылык спектроскопия жана ядролук корреляция убактысын релаксометрлик өлчөө методдору боюнча атразин менен ГП ортосундагы коваленттик эмес байланыштар идентификацияланды, спин-торчолук (T_1) спин-спиндик (T_2) релаксациялык чоңдуктар, ошондой эле атразиндин протондук ядролорунун корреляциясынын убактысы аныкталды.

7. $К_б$ маанилерин жана ЯМР спектроскопиясынын маалыматтарын корреляциялык анализдөөнүн жыйынтыктары боюнча атразинди байланыштыруу процесстеринде гумин препараттарынын структурасындагы ароматтык фрагменттердин маанилүү ролу көрсөтүлдү. Ароматтык даражасы төмөн болгон ГП учурунда гидрофобдук өз-ара аракеттенүү, аны менен бирге функционалдык топтор аркылуу түзүлгөн электрон-донордук жана электрон-акцептордук борборолор доминанттык рольду ойношот, булар гумин препараттарынын структурасындагы электрондордун $\pi - \pi$ байланышынын дефициттигин кандайдыр бир даражада компенсациялайт.

8. Гумин препараттарынын атразиндин суу чөйрөсүндөгү гидролизине катализдик таасири аныкталды. Реакциянын кинетикалык параметрлери эсептелди, процесстин активдештирүү энергиясы аныкталды, атразиндин гидролизине гумин препараттарынын ар түрдүү үлгүлөрүнүн катализдик таасиринин салыштырмалуу анализи жүргүзүлдү. ГП катышуусунда реакциянын ылдамдык факторунун (A_0) маанисинин төмөндөшү байкалды. ГПнын катализдик активдүүлүгү менен протоногендик топтордун өлчөмүнүн ортосундагы байланыш аныкталды.

9. Жалпы алганда гумин препараттары супрамолекулалык рецепторлор катары, молекулалык структурасында ар түрдүү токсиканттарды молекулалык билүүгө жөндөмдүү болгон көптөгөн борборлордун болушуна байланыштуу комплекстик таасир этүүчү детоксиканттар болуп саналат. Бирок, кээ бир фракцияларды максаттуу тандоо жана гумин заттарды химиялык

модификациялоо, алардын детоксицирлөөчү таасиринин эффективдүүлүгүн жогорулатууга мүмкүндүк берет.

10. Биотестирлөө методдору менен гумин препараттарынын UO_2^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+} иондоруна жана атразинге карата детоксицирлөөчү таасири аныкталды. Детоксикациялоо коэффициенттери (Д) жана булгоочулардын гумин препараттары менен байланышынын органикалык көмүртектин $К_{ОС}^{Д}$) өлчөмүнө нормалдаштырылган токсикологиялык константалары эсептелди. Д нын функционалдык топтордун ароматтуулугуна жана өлчөмүнө көз карандылыгы аныкталды, бул атразин жана ГП ортосунда $\pi - \pi$ жана донордук-акцептордук өз-ара аракеттенишүүлөрдүн маанилүү ролуна күбө болот.

Жарыяланган эмгектердин тизмеси

1. **Жоробекова, Ш.Ж.** О составе, свойствах и комплексообразующей способности почвенных фульвокислот [Текст] / Ш.Ж. Жоробекова, С.П. Ли // Известия НАН КР. – 1995. – № 2. – С. 84-91.
2. **Мальцева, Г.М.** Исследование комплексообразования ионов металлов (Cd^{2+}, Pb^{2+}) с фульвокислотами полярографическим методом [Текст]/ Г.М. Мальцева, С.П. Ли, Ш.Ж. Жоробекова // Сб. научных трудов. – Бишкек . – 1995. – С. 43-47.
3. **Жоробекова, Ш.Ж.** Конкурирующее влияние гумусовых кислот почв на процессы растворения-осаждения соединений металлов [Текст]/ Ш.Ж. Жоробекова, С.П. Ли // Илим. – Бишкек. – 1996. – 90 с.
4. **Жоробекова, Ш.Ж.** Экологическое значение процессов гумификации гумусовых веществ в биосфере [Текст] / Ш.Ж. Жоробекова, С.П. Ли // Известия НАН КР. – 1998. – № 1. – С. 44-68.
5. **Жоробекова, Ш.Ж.** О роли гумусовых кислот в экологии [Текст] / Ш.Ж. Жоробекова, Р.П. Королева, С.П. Ли // Материалы Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. – Санкт-Петербург. – 1998. – С.86-98.
6. **Ли, С.П.** Химический состав почв Чуйской долины Кыргызской Республики [Текст] / С.П. Ли // Вестник КНУ. – Бишкек. – 2000. – Вып.2. – С.52-57.
7. **Осмонова, А.С.** Влияние метанового эффлюента, внесенного с поливной водой, на урожайность сельскохозяйственных культур [Текст] / А.С. Осмонова, Т.И. Стручалина, С.П. Ли // Известия НАН КР. – 2002. – С.97-114.
8. **Ли, С.П.** Оптимизация микробиологических процессов биоконверсии органического сырья в анаэробных условиях [Текст] / С.П. Ли, К.А. Кыдралиева // Вестник КНУ. – Бишкек. – 2003. – Вып.1. – С.223-226.
9. **Жоробекова, Ш.Ж.** Использование мембранной технологии для изоляции биологически активных веществ – продуктов анаэробиоза органического сырья [Текст] / Ш.Ж. Жоробекова, К.А. Кыдралиева, С.П. Ли и др. // II-Международная конференция. – Алматы. – 2004. – С.112-113.

10. **Ли, С.П.** Оптимизация технологии культивирования микроорганизмов – продуцентов целлюлаз [Текст] / С.П. Ли // Вестник КНУ. – Бишкек. – 2004. – Вып.1. – С.45-48.
11. **Zaripova, A.A.** Hormone-like activity of humic acids and their derivatives [Text] / A.A. Zaripova, R.P. Koroleva, S.P. Li // Works of scientists. – Ilim. – Bishkek. – 2004. – P. 216-225.
12. **Kydralieva, K.A.** The role of humic substances in soil enzymatic processes [Text] / K.A. Kydralieva, Sh.J. Jorobekova, S.P. Li et al // Geophysical Researsh Abstract, EGH 06 J-03109.- Vienna Austria. – 2006. - Vol.8. – P.145-149.
13. **Kydralieva, K.A.** Bioregradation of soil humic substences by autochtonous microorganisms.In: Proc. of the European Geosciences Union [Text] / K.A. Kydralieva, Sh.J. Jorobekova, S.P. Li et al // Geophysical Researsh Abstract, EGH 06 J-03124.- Vienna Austria. – 2006. - Vol.8. – P.84-88.
14. **Jorobekova, Sh.J.** Polyelectrolytic Complexes of Humic Acids with Trypsin in the Presence of Metal ions [Text] / Sh.J. Jorobekova, K.A. Kydralieva, S.P. Li et al // Proceedings of the 13th Meeting of the International Humic Substances Society. – 2006. – P.146-154.
15. **Jorobekova, Sh.J.** Evaluation of the Phyto-Hormonal Activity in Biosolubilized Humic Substances and their fractions [Text] / Sh.J. Jorobekova, K.A. Kydralieva, S.P. Li et al // Proceedings of the 13th Meeting of the International Humic Substances Society. – 2006. – P.91-99.
16. **Kydralieva, K.A.** Degradation of the humic substances by autochtonous microorganisms [Text] / K.A. Kydralieva, R.P. Koroleva, S.P. Li // Вестник КНУ, Серия 3 естественно-технические науки. – Бишкек, 2006. – Вып.1. – С.66-70.
17. **Керимбаева, А.Д.** Получение и характеристика биоактивных препаратов из бурого угля [Текст] / А.Д. Керимбаева, С.П. Ли // Вестник КНУ, Серия 5 труды молодых ученых. – Бишкек, 2007. – Вып.1. – С.233-238.
18. **Кененбаева, Ж.А.** Разработка технологии получения почвенного кондиционера [Текст] / Ж.А. Кененбаева, А.А. Зарипова, С.П. Ли // Вестник КНУ, Серия 5 труды молодых ученых. – Бишкек, 2007. – Вып.1. – С.238-242.
19. **Нестеров, Д.Ю.** Изучение разложения гуминовых кислот под воздействием консорциума почвенных микроорганизмов [Текст] / Д.Ю. Нестеров, А.А. Зарипова, С.П. Ли // Вестник КНУ, Серия 5 труды молодых ученых. – Бишкек, 2007. – Вып.1. – С.269-272.
20. **Резников, В.С.** Получение и исследование свойств антибактериального композита на основе отходов переработки сахарной свеклы [Текст] / В.С. Резников, А.А. Зарипова, С.П. Ли // Вестник КНУ, Серия 5 труды молодых ученых. – Бишкек, 2007. – Вып.1. – С.281-284.
21. **Li, S.P.** Assessment of the detoxifying ability of humic substances [Text] / S.P. Li // Вестник КазНУ, Серия химическая. – Алматы, 2007. – №1(45). – С.64-69.
22. **Jorobekova, Sh.J.** Influence of humic substances on abiotic decomposition of model ecotoxicants [Text] / Sh.J. Jorobekova, S.P. Li // Proceeding of the

XVIII Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry, September 23-28. – 2007. – P. 88-93.

23. **Jorobekova, Sh.J.** Humic substances and their derivates as promising detoxicants of the combined action [Text] / Sh.J. Jorobekova, K.A. Kydralieva, S.P. Li et al // Proceeding of the 12th IUPAC International Symposium on MacroMolecular Complexes (MMC-12, Fukuoka-Japan), August 27-31. – 2007. – P.112-116.
24. **Kydralieva, K.A.** Synthesis, biological activity and detoxifying properties of carbonylated humic substances [Text] / K.A. Kydralieva, Sh.J. Jorobekova, S.P. Li et al //Abstract accepted at the 14th IHSS meting, September 14-19 . – 2008. – P.56-60.
25. **Kydralieva, K.A.** Utilization of technogenic contamination by humic substances and their derivatives [Text] / K.A.Kydralieva, A.A. Zaripova, S.P. Li et al // ConSoil 2008, Stella polare congress center-fiera Milano, Italy, June 03-06. – 2008. – P.70-75.
26. **Zaripova, A.A.** Design of magnet-active nano-hybrid sorbents on the basis of humic substances [Text] / A.A. Zaripova, K.A. Kydralieva, S.P. Li et al // Journal of Biological Physics and Chemistry. –2008. – Vol.8. - №4. – P.121-125.
27. **Turbatova, A.O.** The influence of humic acid and heavy metals on the seedling of seeds of barley and wheat. Safety and stability using of plant resources [Text] / A.O.Turbatova, E.M. Hudaybergenova, S.P. Li et al // Scientific works. Bishkek: Biyiktyk. –2008. – P.111-119.
28. **Kydralieva, K.A.** Competitive reactions of binding of heavy metals in soil solutions [Text] / K.A. Kydralieva, Sh.J. Jorobekova, S.P. Li // Abstract submitted to the 15th International Symposium on Environmental Pollution and its impact on life in the Mediterranean Region, Bari, Italy, October 7-11 . – 2008. – P.95-99.
29. **Семенова, М.Н.** Детоксицирующая способность гуминовых веществ, выделенных из бурого угля [Текст] / М.Н. Семенова, С.П. Ли // Вестник КНУ, Серия 5 труды молодых ученых. – Бишкек. – 2009. – Вып.2. – С.44-48.
30. **Zaripova, A.A.** Development of humic-based detoxicants of complex effect [Text] / A.A. Zaripova, K.A. Kydralieva, S.P. Li et al // Известия НАН КР Бишкек. –2009. – №4. – С.22-39.
31. **Kydralieva, K.A.** Mitigating effects of humic substances in the polluted environments caused by chemical binding to ecotoxicants [Text] / K.A. Kydralieva, Sh.J. Jorobekova, S.P. Li // Proceedings of the Europe 21st Annual Meeting of the SETAC 2011 “Ecosystem Protection in a Sustainable World: a Challenge foe silence and regulation. Milan, Italy, May 15-19. – 2011. – P.110-111.
32. **Kydralieva, K.A.** Smart humic-based detoxicants for selective binding of radionuclides and heavy metals [Text] / K.A. Kydralieva, R.P. Koroleva, S.P. Li et al // PrPoceedings of the International Conference ”Radiation Safety Challenges in the 21st Century” Yerevan, Armenia. – 20-21 June. – 2012. – P.70-72.

33. **Koroleva, R.P.** Development of humics-based detoxicants of complex effect [Text] / R.P. Koroleva, K.A. Kydralieva, S.P. Li et al // Chemistry Journal of Moldova. – 2012. – Vol. 1(7). – P.144-156.
34. **Ли, С.П.** Смягчающее воздействие гумусовых веществ на загрязнение окружающей среды [Текст] / С.П. Ли // Известия НАН КР. – Бишкек. –2012. – № 1. – С.72-76.
35. **Li, S.P.** The study of detoxifying properties of humic substances with the laboratory vegetation experiments [Text] / S.P. Li // Известия НАН КР. – Бишкек. –2012. – № 1. – P.77-80.
36. **Ли, С.П.** Полевые испытания препаратов на основе гуминовых веществ, рекомендуемых в качестве ростстимуляторов растений [Текст] / С.П. Ли // Вестник КНУ. – Бишкек. – 2013. – Вып.2. – С.
37. **Yurishcheva, A.A.** The structure of nanocomposites based on magnetite and humic acids produced by chemical coprecipitation and mechanochemical synthesis [Text] A. A. Yurishcheva, G. I. Dzhardimalieva, S.P. Li et al // Nanomechanics Science and Technology. An International Journal. – 2014. – Vol.5(4). – P.323-336.
38. **Li, S.P.** Structural mechanical properties of humic substances used as components of magnetic nanocomposites [Text] / S.P. Li, V.A. Prokhorenko, S.J. Jorobekova // Nanomechanics Science and Technology. An International Journal. – 2014. – Vol. 5(4). – P. 255-266.
39. **Гераськин, С.А.** Анализ фито- и генотоксичности образцов почвы с отвалов урановых шахт [Текст] /С.А. Гераськин, В.А. Терехова, С.П. Ли и др. // Проблемы региональной экологии. – 2015. –№ 6. – С. 5-10.
40. **Ли, С.П.** Структурирование солонцеватой сероземно-луговой почвы гидрогелями гуминовых препаратов [Текст] /С.П. Ли, В.А. Прохоренко, Б.М. Худайбергенова и др. // Проблемы агрохимии и экологии. – 2015. –№ 4. – С. 45-50.
41. **Ли, С.П.** Модифицированные гуминовые препараты детоксицирующего назначения (монография) [Текст] / С.П. Ли // Илим. – Бишкек. – 2015. –216 с.
42. **Ли, С.П.** Детоксицирующие свойства гуминовых препаратов по отношению к Cd(II), Pb(II), Cu(II) [Текст] / С.П. Ли, Б.М. Худайбергенова, З.М. Пулатова и др. // Теоретическая и прикладная экология. – 2016. – № 1. – С. 71-76.
43. **Li, S.P.** Biosolubilized humic materials with enhanced biological properties [Text] / S.P. Li, V.A. Prokhorenko, E. Kasymova et al. // Biointerface Research in Applied Chemistry. –2016. – Vol.6. – P.
44. **Ли, С.П.** Каталитическое воздействие гуминовых кислот на гидролиз атразина [Текст] / С.П. Ли, Л.В. Серикова, Э.М. Худайбергенова и др. // Universum. Химия и биология, электрон. науч. журнал, http.//universum.com/ru/nature/archive/item/2995. – 2016. – № 3.
45. **Ли, С.П.** Получение и характеристика гуминовых препаратов детоксицирующего назначения [Текст] / С.П. Ли, В.А. Прохоренко, Л.В.

Серикова, // Universum. Химия и биология, электрон. науч. журнал, http.//universum.com/ru/nature/archive/item/3020. – 2016. – № 4.

Ли Сергей Павловичтин

“Модификацияланган гумус заттарынын структуралык фрагменттерин, реакцияга жөндөмдүүлүгүн жана уусуздандыруу касиеттерин изилдөө” темасындагы 02.00.03 – органикалык химия жана 02.00.04 – физикалык химия адистиги боюнча химия илимдеринин доктору окумуштуулук даражасына сунуш кылынган диссертациясынын

КОРУТУНДУСУ

Негизги сөздөр: гумус заттары, супрамолекулалык ансамблдер, полимолекулалык ассоциаттар, уусуздандыруу, химиялык модификациялоо.

Изилдөөнүн объектиси: гумин кислоталары, фульвокислоталар, гиматомелан кислоталары, криоструктуралык гумин кислоталары, оксигумин кислоталары, формирленген (карбонилденген) гумин кислоталары, гумин кислоталарынын азот тундуулары, атразин.

Иштин максаты: химиялык булгоочуларга комплекстүү жана атайын уусуздандыруучу таасир этүүгө жөндөмдүү болгон супрамолекулалык гумин препараттарын иштеп чыгуу.

Изилдөөнүн методдору: гель-чыпкалоо, ион алмашуучу хроматография, полярография, ИК-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия, ЭПР- спектроскопия, инверсия методдору.

Аппараттар: “Карло Эрба” анализатору, СФ-46 спектрофотометри, Perkin-Elmer System-2000 спектрофотометри, Bruker Aspect 3000 спектрометри, SE/X 2547 Radiopan спектрометри, Bruker DMX 500 ЯМР-спектрометри, Perkin-Elmer Analyst 800 атомдук-адсорбциялык спектрометри, “КФК-2” фотоколориметри, ПУ-1 универсалдуу полярографы, System GoldTM Model 126 (Beckman, АКШ) хроматографы, Bruker Advance MHz спектрометри.

Зыянга учураган биогеоценоздордун нормалдуу тиричилигин калыбына келтирүү үчүн булганган объектилерге уусуздандырууну жүргүзүү керек. Бул иш көпчүлүк учурда пайдаланылып жаткан уусуздандыруучу агенттердин эффективдүүлүгүнө көз каранды болот.

Ушуга байланыштуу уусуздандыргычтарды иштеп чыгуу маселеси өтө актуалдуу болуп эсептелет. Гумус заттарына экологиялык процесстерге комплекстүү таасир этүү мүнөздүү. Гумус заттары заманбап илимий көз караштар боюнча полимолекулалык ассоциаттардан турган супрамолекулалык ансамблдер (агрегаттар) катары каралууда.

Буга байланыштуу жогорууда айтылган актуалдуу проблема бул иште байланыштырылган субстратка (токсикантка) жогорку тектиштикти аныктоочу структуралык фрагменттер менен байытылган супрамолекулалык рецепторлорду алуу үчүн гумус заттарын багыттуу модификациялоо жолу аркылуу алуу менен чечилди.

Кыргыз Республикасынын Кызыл-Кыя кениндеги кычкылданган күрөң көмүрүнөн экстракция, фракциялоо, ошондой эле химиялык модификациялоо методдорун колдонуу менен гумин препараттары: гумин кислоталары, фульвокислоталар, гиматомелан кислоталары, криоструктуралык гумин кислоталары, оксигумин кислоталары, формирленген (карбонилденген) гумин кислоталары, гумин кислоталарынын азот тундуулары алынды. Гумин препараттарынын элементтик курамы, кычкылтек камтыган функционалдык топтордун саны, молекулалык-массалык бөлүштүрүү боюнча анализденди. Гумин препараттарынын металл иондоруна ( ) карата сорбциялык жөндөмдүүлүгү, бул металл иондорунун гидролиз процесстери изилденди. Ар түрдүү методдорду (ион алмашуучу сорбция, гель-чыпкалоо, полярография, ион алмашуучу хроматография) колдонуу менен гумин препараттарынын комплекс пайда кылуусу изилденди. Түрдүү шарттарда атразиндин гумин препараттары менен байланышуу процесстери изилденди. Биотестирлөө методдору менен гумин препараттарынын иондоруна, ошондой эле атразинге тийгизген уусуздандыруучу таасири аныкталды.

Жалпы жонунан гумин препараттарын бардык башка гумин заттарындай эле, молекулалык структурасында түрдүү токсиканттарды молекулалык таанып билүүгө жөндөмдүү болгон көптөгөн борборлору бар болгондуктан, комплекстүү таасир этүүчү уусуздандыргычтар катары кароого болот. Бирок айрым фракцияларды багыттуу тандоо жана гумин заттарын химиялык модификациялоо айрым токсиканттарга атайын жогорку дэңгээлде таасир этүүчү мүнөзгө ээ болгон препараттарды алууга мүмкүндүк берет.

Колдонуу жактары: гумус заттарынын химиясы, экология, агрохимия жана топурак таануу.

РЕЗЮМЕ

диссертации Ли Сергея Павловича на тему: «Исследование структурных фрагментов, реакционной способности и детоксицирующих свойств модифицированных гумусовых веществ» на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия и 02.00.04 – физическая химия

Ключевые слова: гумусовые вещества, супрамолекулярные ансамбли, полимолекулярные ассоциаты, детоксикация, химическая модификация.

Объект исследования: гуминовые кислоты, фульвокислоты, гиматомелановые кислоты, криоструктурированные гуминовые кислоты, оксигуминовые кислоты, формилированные (карбонилированные) гуминовые кислоты, азотпроизводные гуминовых кислот, атразин.

Цель работы: разработка супрамолекулярных гуминовых препаратов, обладающих способностью оказывать на химические загрязнители как комплексное, так и специфическое детоксицирующее воздействие.

Методы исследования: гель-фильтрация, ионообменая хроматография, полярография, ИК – спектроскопия, ЯМР – спектроскопия, ЭПР – спектроскопия, методы инверсии.

Аппаратура: анализатор «Карло Эрба», спектрофотометр СФ-46, спектрофотометр Perkin-Elmer System-2000, спектрометр Bruker Aspect 3000, спектрометр SE/X 2547 Radiopan, ЯМР-спектрометр Bruker DMX 500, атомно-абсорбционный спектрометр Perkin Elmer Analyst 800, фотоколориметр «КФК□2», универсальный полярограф ПУ–1, хроматограф System GoldTM Model 126 (Beckman, США), спектрометр Bruker Advance MHz.

Для восстановления нормальной жизнедеятельности поврежденных биогеоценозов необходимо проводить детоксикацию загрязненных объектов, успешность которой во многом зависит от эффективности применяемых детоксицирующих агентов.

В связи с этим представляется весьма актуальной проблема разработки детоксикантов, Для гумусовых веществ характерно комплексное воздействие на экологические процессы. Гумусовые вещества по современным научным представлениям рассматриваются как супрамолекулярные ансамбли (агрегаты), представленные полимолекулярными ассоциатами.

В этой связи указанная выше актуальная проблема в настоящей работе решена путем направленной модификации гумусовых веществ для получения супрамолекулярных гуминовых рецепторов с обогащенными структурными фрагментами, определяющими высокое сродство к связываемому субстрату (токсиканту).

Из окисленного бурого угля месторождения Кызыл-Кия Кыргызской Республики с использованием методов экстракции, фракционирования, а также химической модификации получены гуминовые препараты: гуминовые кислоты; фульвокислоты; гиматомелановые кислоты; криоструктурированные гуминовые кислоты; оксигуминовые кислоты; формилированные (карбонилированные) гуминовые кислоты; азотпроизводные гуминовых кислот. Гуминовые препараты анализированы на элементный состав, содержание кислородсодержащих функциональных групп, молекулярно-массовое распределение. Изучена сорбционная способность гуминовых препаратов по отношению к ионам металлов (UO22+, Cu2+, Pb2+, Cd2+), исследованы процессы гидролиза этих ионов металлов. С использованием различных методов (ионнообменная сорбция, гель-фильтрация, полярография, ионообменная хромотография) изучено комплексообразование. Исследовано связывание атразина гуминовыми препаратами при различных условиях. Методами биотестирования установлено детоксицирующее воздействие гуминовых препаратов на UO22+, Cu2+, Pb2+, Cd2+, а также на атразин.

В целом гуминовые препараты, как и все другие гуминовые вещества, в силу присутствия в их молекулярной структуре множества центров, способных к молекулярному распознаванию различных токсикантов, следует рассматривать в качестве детоксикантов комплексного действия. Однако целенаправленный

отбор отдельных фракций и химическая модификация гуминовых веществ позволяет получить препараты, характеризующиеся повышенным уровнем специфичности к отдельным токсикантам.

Область применения: химия гумусовых веществ, экология, агрохимия и почвоведение.

SUMMARY

the dissertation of Li Sergey Pavlovich on the topic: "Investigation of structural fragments, reactivity and detoxifying properties of modified humic substances" for the degree of Doctor of Chemical Sciences in specialty 02.00.03 - organic chemistry and 02.00.04 - physical Chemistry

Key words: humic substances, supramolecular ensembles, polymolecular associates, detoxification, chemical modification.

Object of the study: humic acids, fulvic acids, gumatomelanoic acids, cryostructured humic acids, oxyhumic acids, formed (carbonylated) humic acids, nitrogen derivatives of humic acids, atrazine.

The purpose of the work: development of supramolecular humic preparations, which have the ability to exert a complex and specific detoxification effect on chemical pollutants.

Methods: gel filtration, ion exchange chromatography, polarography, IR spectroscopy, NMR spectroscopy, EPR spectroscopy, inversion methods.

Equipment: Carlo Erba analyzer, SF-46 spectrophotometer, Perkin-Elmer System-2000 spectrophotometer, Bruker Aspect 3000 spectrometer, spectrometer SE / X 2547 Radiopan, NMR spectrometer Bruker DMX 500, atomic absorption spectrometer Perkin Elmer Analyst 800, photocolorimeter KFK-2, universal polarograph PU-1, chromatograph System GoldTM Model 126 (Beckman, USA), spectrometer Bruker Advance MHz.

To restore the normal life of damaged biogeocenoses, it is necessary to detoxify contaminated sites, the success of which largely depends on the effectiveness of the detoxifying agents used.

In this connection, the problem of the development of detoxicants is very urgent. Humic substances are characterized by a complex effect on ecological processes. Humic substances according to modern scientific concepts are considered as supramolecular ensembles (aggregates), represented by polymolecular associates.

In this connection, the above-mentioned actual problem in the present work was solved by directed modification of humic substances to obtain supramolecular humic receptors with enriched structural fragments that determine high affinity for the binding substrate (toxicant).

From humified brown coal of the Kyzyl-Kiya deposit of the Kyrgyz Republic using the extraction, fractionation, and chemical modification methods humic preparations have been obtained: humic acids; fulvic acids; gimatomelanic acids;

cryostructured humic acids; oxyhumic acids; formed (carbonylated) humic acids; nitrogen derivatives of humic acids. Humic preparations are analyzed for elemental composition, content of oxygen-containing functional groups, molecular weight distribution. The sorption ability of humic preparations with respect to metal ions (UO_2^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}) has been studied, processes of hydrolysis of these metal ions have been studied. Using complex methods (ion-exchange sorption, gel filtration, polarography, ion-exchange chromatography), complex formation has been studied. The binding of atrazine with humic preparations under various conditions has been studied. By methods of biotesting detoxifying effect of humic preparations on UO_2^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, and also on atrazine has been established.

In the whole humic substances, like all other humic substances, in the presence of a number of centers in their molecular structure, which are very similar to the multiplication of various toxicants, it should be considered as a detoxicant for a complex act. However, a selective selection of individual fractions and chemical modification of humic substances allows obtaining preparations characterized by an elevated level of specificity to individual toxins.

Field of application: chemistry of humic substances, ecology, agrochemistry and soil science.