

## Вторичная структура макромолекулы гуминовых кислот

© 2015. А. А. Миронов, к.б.н., доцент,  
Югорский государственный университет,  
e-mail: aa\_mironov@ugrasu.ru

Целью исследований являлось создание графической 3D-модели молекулярной структуры гуминовых кислот (ГК) аллювиально захороненного листового опада на основе информации, полученной современными физико-химическими методами анализа: CNHS – анализ, ЯМР –  $C^{13}$  спектроскопия, ИК – спектроскопия, электронный анализ, ЭПР спектроскопия, ТГ, ДТА. В пиролизатах ГК методом ГХ-МС идентифицированы ряд алканов от C12 до C33 и изоалканов, моноядерные циклические системы. Также установлено наличие би-, три-, и тетраароматических углеводородов, таких, как нафталин, фенантрен и пирен, с широким рядом их замещённых представителей. Были идентифицированы высокомолекулярные циклические терпеноидные соединения с кислородными или гидроксильными заместителями. Обнаружены группы альдегидов, кетонов, спиртов, жирных кислот, эфиров.

Предложенная 3D графическая модель макромолекулы ГК базируется на основе принципа стохастической сборки мономерных звеньев в макромолекулу.

Модель макромолекулы ГК в виде «планарной сетки» позволила понять механизм дальнейшей «упаковки» её отдельных структурных фрагментов. Структура упакованного фрагмента немногим напоминает слой графита. Такие вторичные структуры в составе макромолекулы гуминовых кислот мы назвали «книжными ассиметричными углеродными структурами» или «book asymmetric carbon structure», в сокращении «BACS».

The aim of the research was to create a 3D graphic model of the molecular structure of humic acids alluvial buried leaf litter on the basis of information received modern physico-chemical methods of research: CNHS – analysis, NMR  $^{13}C$  spectroscopy, infrared spectroscopy, electronic analysis, EPR spectroscopy, TG, DTA. In pyrolysate of humic acids method GC-MS identified a number of alkanes from C12 to C and ISO-alkanes, menagerie cyclic system. Also, the presence of bi-, tri-, and tetraaromatic hydrocarbons such as naphthalene, phenanthrene and pyrene, with a wide range of their substituted representatives. Identified high molecular weight cyclic terpenoid compounds with oxygen or hydroxyl substituents. From other groups of polar oxygen-containing organic compounds detected in the group of aldehydes, ketones, alcohols, fatty acids, esters.

Created 3D graphic model of the macromolecule of humic acids. This model is based on the principle of stochastic assembly of monomeric units in a macromolecule.

The model of the macromolecule of humic acids in the form of a planar grid made it possible to understand the mechanism hereinafter «packaging» of its individual structural fragments. The structure of the packed fragment slightly resembles the layers of graphite. Such secondary structure composition of the macromolecules of humic acids we called «book asymmetric carbon structure», the abbreviation «BACS».

**Ключевые слова:** трансформация гуминовых кислот, молекулярная структура гуминовых кислот, химические особенности гуминовых кислот, моделирование молекулярной структуры гуминовых кислот.

**Keywords:** transformation of humic acids, the molecular structure of humic acids, chemical characteristics of humic acids, the simulation of the molecular structure of humic acids.

Необходимость углубления современных представлений о химической природе и молекулярной структуре гуминовых кислот (ГК) разного генезиса, как переходной или конечной формы существования органического вещества в биосфере, вызвана уникальностью их многочисленных полезных свойств и функций.

По рассмотренным примерам структурных формул разных авторов [1] можно проследить эволюцию (накопление, углубление) знаний о ГК. Прослеживается переход от общих блок-схем ГК до сложных структурных

формул, объясняющих многие химические свойства ГК [2, 3].

Целью работы являлось создание графической 3D-модели молекулярной структуры гуминовых кислот аллювиально захороненного листового опада на основе информации, полученной современными физико-химическими методами исследования.

В работе [4] с помощью современных физико-химических методов анализа (CNHS – анализ, ЯМР –  $C^{13}$  спектроскопия, ИК – спектроскопия, электронный анализ, ЭПР спектроскопия, ТГ, ДТА) показано, что с увеличением

времени гумификации происходит усиление ароматической части макромолекул ГК этих образцов.

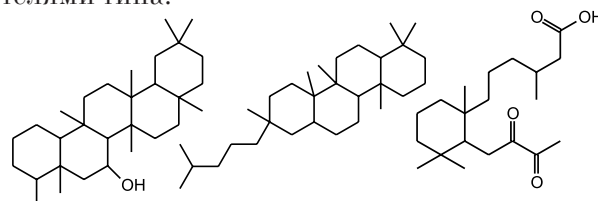
Гуминовые кислоты экстрагировали 0,1 моль/л NaOH по стандартной методике из образцов аллювиально захороненного листового опада, отобранного в одной географической точке на территории Елизаровского заказника. Возраст образца листового опада под шифром 1 на момент отбора составлял 2 года, возраст образца под шифром 2 – 6 лет, возраст образца под шифром 3 – 11 лет. Образец 0 представлял собой листовой опад 2009 г. (год отбора образцов).

Термолиз образцов ГК выполнялся на термогравиметрическом анализаторе TGA/sDTA 851e фирмы Mettler Toledo (Швейцария) в атмосфере инертного газа (аргон) при 1000°C. Скорость подъема температуры устанавливалась 20°C/мин. для всех образцов. Продукты термолиза абсорбировались в смеси растворителей гексан – хлороформ в соотношении 5:1. Объем абсорбента составлял 1,5 мл. Анализ продуктов термолиза проводили на хромато-масс-спектрометре Clarus 500/Turbomass-Gold фирмы Perkin-Elmer (США), снабженном капиллярной колонкой 30 м \* 0,25 мм \* 0,25 мкм с метилфенилсиликоновым эластомером MS-5 в качестве неподвижной фазы. Для эффективного разделения органических веществ на используемой аналитической колонке были подобраны следующие условия:

- программирование температуры термостата колонки от 40 до 310°C со скоростью нагрева 5°C/мин., выдержка конечной температуры 20 мин.;
- газ-носитель – гелий;
- температура источника электронов детектора масс-спектрометра 190°C;
- температура инжектора 220°C;
- энергия электронов 70 эВ;
- ввод образца 1 мкл, в режиме без деления потока.

Во всех пиролизатах ГК методом ГХ-МС идентифицированы ряд алканов от C12 до C33 и изоалканов, мооядерные циклические системы. Также установлено наличие би-, три-, и тетраароматических углеводородов, таких, как нафталин, фенантрен и пирен, с широким рядом их замещенных представителей.

Среди кислородсодержащих органических соединений, идентифицированных в пиролизатах ГК, присутствуют высокомолекулярные циклические терпеноидные соединения с кислородными или гидроксильными заместителями типа:



Из других групп полярных кислородсодержащих органических соединений обнаружены группы альдегидов, кетонов,

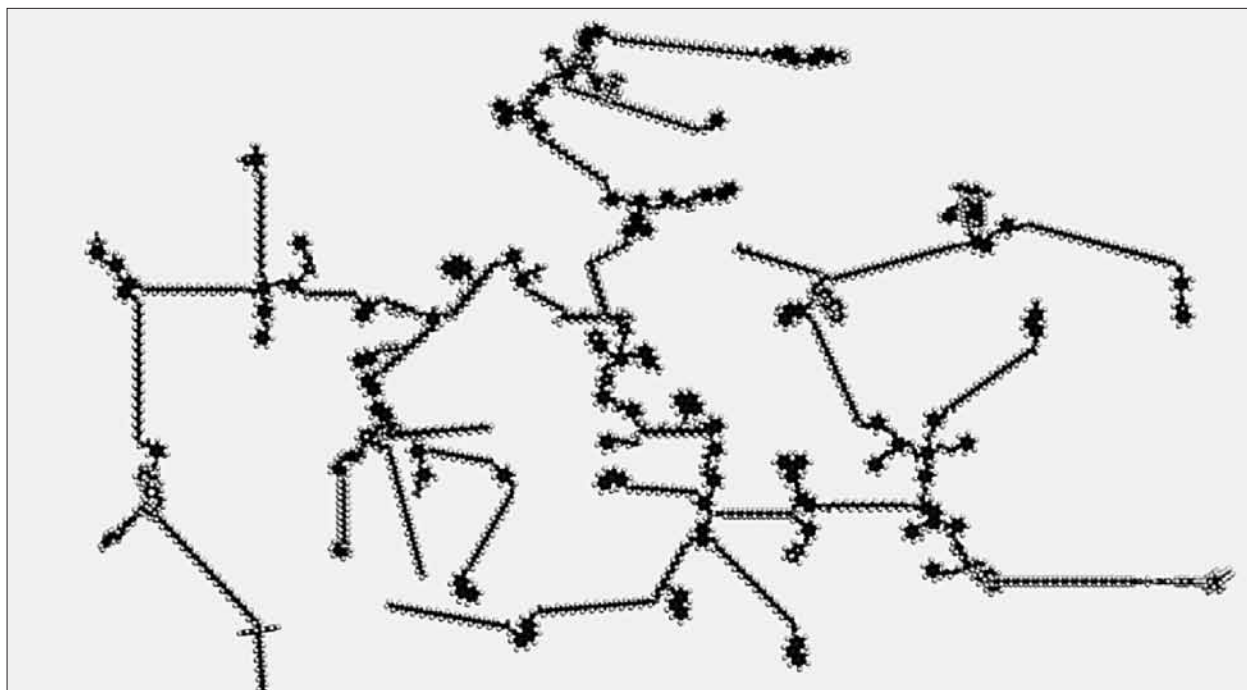


Рис. 1. Графическая модель макромолекулы ГК.

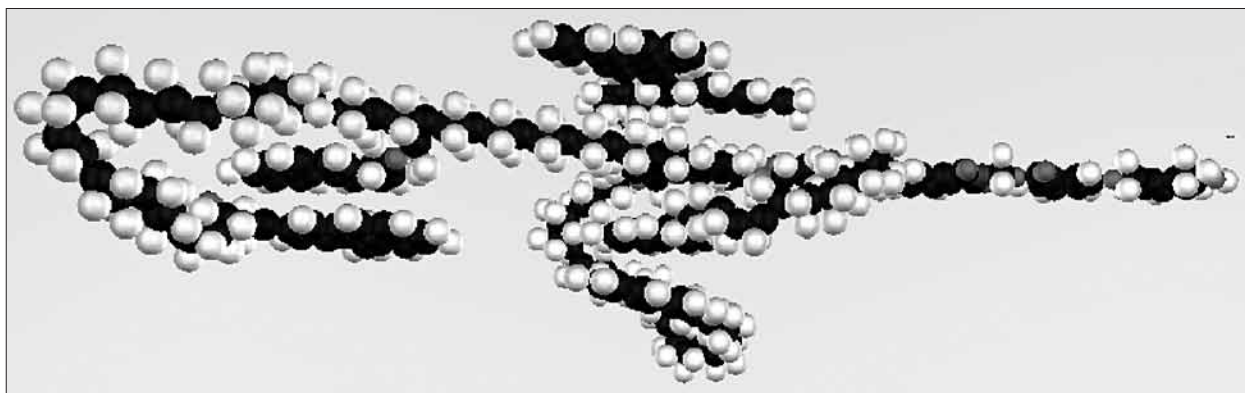


Рис. 2. Графическая модель «упаковки» части макромолекулы ГК до «BACS».

спиртов, жирных кислот, эфиров. При этом значительную массу составляют соединения с ароматической структурой.

Создана 3D графическая модель макромолекулы ГК (рис. 1). Данная модель базируется на основе принципа стохастической сборки мономерных звеньев в макромолекулу. Масштаб модели макромолекулы ГК соотнесён с реальными масштабами атомов соответствующих элементов.

Представленная модель макромолекулы ГК в виде «планарной сетки» позволила понять механизм дальнейшей «упаковки» её отдельных структурных фрагментов (рис. 2).

Подобное упорядочивание структурных частей макромолекулы ГК возможно на основе принципа «подобное стремится к подобному». Ароматические звенья в макромолекуле ГК сближены с ароматическими ван-дер-ваальсовыми силами за счёт алифатических звеньев, обладающих достаточной степенью свободы благодаря  $sp^3$ -гибризованному углероду. Структура упакованного фрагмента немногим напоминает слои графита (рис. 2). Такие вторичные структуры в составе макромолекулы гуминовых кислот мы назвали «книжными ассиметричными углеродными структурами» или «book asymmetric carbon structure», в сокращении «BACS». О наличии подобных структур в ГК теоретически предпо-

лагали в работе [2] на основе математических расчётов с определённым допущением.

В настоящий момент проблема наиболее полного отражения молекулярной структуры ГК не решена однозначно и вопрос остаётся открытым для дискуссии из-за сложности объекта.

## Литература

1. Яговкин А.К., Миронова Ю.В., Миронов А.А. Развитие представлений о молекулярной организации сложных органических систем – гуминовых кислот // Вестник Югорского государственного университета. 2009. № 3 (14). С. 80–86.
2. Комиссаров И.Д., Логинов Л.Ф. Структурная схема и моделирование макромолекул гуминовых кислот // Гуминовые препараты: научные труды ТСХИ. Тюмень: Изд-во ТСХИ, 1971. Т. XIV. С. 131–142.
3. Орлов Д.С., Чуков С.Н. Гуминовые кислоты: функции и особенности строения // IV съезд Докучаевского общества почвоведов: Тезисы. Новосибирск, 2004. Т. 1. С. 323.
4. Дроботова Ю. Н. Особенности молекулярной структуры препаратов гуминовых кислот разновозрастного листового опада по данным элементного анализа, ИК и ЯМР  $^{13}C$  – спектроскопии // VII открытая научно-практическая конференция студентов, аспирантов Института природопользования ЮГУ: Материалы конференции. Ханты-Мансийск: РИНЦ ЮГУ, 2011. С. 62–64.