

УДК 547.9:661.15

СТРУКТУРНО-ГРУППОВОЙ СОСТАВ И РОСТОРЕГУЛИРУЮЩАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОДУКТОВ КОНДЕНСАЦИИ D-ГЛЮКОЗЫ С m-АМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ

© *И.С. Черепанов**, *П.С. Крюкова*

Удмуртский государственный университет, ул. Университетская, 1, Ижевск, 426034 (Россия), e-mail: cherchem@mail.ru

Изучен структурно-групповой состав, предложены механизмы образования и проведена оценка росторегулирующей активности продуктов конденсации в системе D-глюкоза–m-аминобензойная кислота (m-АБК). Образующийся из исходных компонентов в результате сложной совокупности реакций твердый продукт полной реакционной системы фракционируется водой, из водорастворимой фракции выделена недиализуемая составляющая, исследованная методами элементного анализа, электронной и колебательной спектроскопии, а также испытанная в качестве росторегулирующего агента. По данным ИК-Фурье спектроскопии, недиализуемые водорастворимые продукты характеризуются близким к природным гуминовым веществам структурно-групповым составом: преимущественно алифатическим остовом, включающим C=C, C=O, C-O, OH-функции и связанные остатки ариламина (m-АБК). Профиль электронных спектров подтверждает наличие в структуре достаточно протяженных хромофоров. Подобная функционализация определяет благоприятное для проявления росторегулирующей активности соотношение в структуре активных групп и ароматической составляющей гуминовых продуктов при их малых концентрациях, что обусловлено наличием оптимальных полярно-гидрофобных взаимодействий на уровне супрамолекулярных ассоциатов и подтверждено экспериментально оценкой ростовых показателей семян огурцов сорта «Нежинский». Максимальный стимулирующий эффект наблюдался при достаточно низкой концентрации (0.001%), что характерно для активирующего влияния природных гуматов. Дальнейшие исследования планируются в направлении изучения характера действия синтезированных продуктов на отдельные фазы развития растений, а также оценки их экотоксичности и способности к биodeградации. Полученные результаты предполагается положить в основу технологической схемы получения гуминовоподобных препаратов в масштабах производства.

Ключевые слова: гуминовоподобные вещества, биологическая активность, синтез, технология, регуляторы роста растений.

Введение

Интенсификация растениеводства вызывает необходимость разработки и реализации новых способов воздействия на метаболические процессы растений, что предполагает использование высокоэффективных и экологически безопасных регуляторов роста растений [1]. Рекомендованные к применению регуляторы роста представлены в настоящее время природными гуматами, их модифицированными производными и рядом синтетических продуктов [1–3]. Несмотря на очевидные преимущества природных регуляторов роста в плане экологичности, отмечаются их известные ограничения, такие как недостаточная растворимость в воде, склонность к вымыванию и биodeградации, а также сохранение исходного генезиса, предполагают необходимость разработки технологий получения синтетических модифицированных препаратов [1, 4]. К настоящему времени предложены методики химической модификации природных гуминовых продуктов [1], описаны методы получения и свойства низкомолекулярных синтетических регуляторов роста [2]. Авторами [4] показана возможность получения синтетических аналогов гуминовых веществ в системе на основе кислот(фенолы) и азотсодержащих (уротропин) компонентов. Наиболее доступными и активными субстра-

Черепанов Игорь Сергеевич – кандидат химических наук, доцент, e-mail: cherchem@mail.ru
Крюкова Полина Сергеевна – студент, e-mail: cherchem@mail.ru

тами таких синтезов являются простые углеводы [5], синтез которых, однако, сопряжен с достаточно жесткими реакционными условиями [6]. Тем не менее подобный подход представляется

* Автор, с которым следует вести переписку.

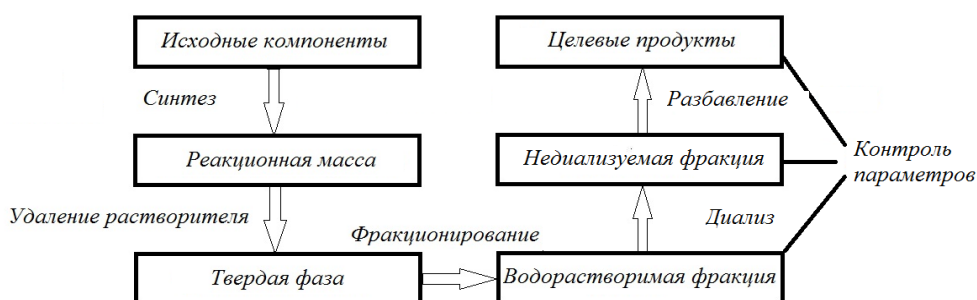
перспективным, что связано с доступностью реагентов, простотой методик синтеза и возможностью получения продуктов с заданными целевыми свойствами.

Модельные расчеты, проведенные авторами [7] в рамках изучения зависимостей «структура – активность – токсичность» регуляторов роста и защиты растений, позволяют на стадии планирования синтеза проводить направленный поиск структурных фрагментов, благоприятствующих повышению биоактивности. В частности, расчеты показывают, что многие функциональные группы и структурные фрагменты, как ароматические, так и алифатические, в составе росторегулирующих препаратов вносят существенный вклад и в проявление ими активности, и в снижение токсичности. Эксперименты также подтверждают высокую ростостимулирующую активность функциональных групп, характерных для природных гуминовых кислот [8]. В связи с этим целью настоящей работы являлась разработка метода получения синтетических гуминовоподобных продуктов в системе на основе *m*-аминобензойной кислоты (*m*-АБК) и экспериментальная оценка их росторегулирующей активности.

Экспериментальная часть

Целевые продукты синтезированы нагреванием эквимолярных (0.002 моль) смесей *D*-глюкоза–*m*-аминобензойная кислота («ч.д.а.») в 20 мл растворителя (осушенный этанол, «Merck») в течение 2 ч при 70 °С в колбах с обратным холодильником при постоянном перемешивании. Контроль за ходом реакции осуществлялся методом ТСХ на пластинках «Silufol» («Sigma Aldrich») в элюентной системе *n*-бутанол–этанол–вода (5 : 2 : 1) с проявлением в иодной камере; к моменту окончания синтеза пятно *m*-АБК ($R_f=0.82$) на хроматограммах не проявлялось. По окончании термостатирования после удаления растворителя и высушивания в эксикаторе получен твердый продукт черно-коричневого цвета массой 0.08 ± 0.01 г (61.2% С, 5.5% Н, 5.0% N), фракционируемый дистиллированной водой. Фракционирование проводилось на стеклянных фильтрах до исчезновения поглощения фильтрата при длине волны 465 нм, дополнительно контролировали изменение массы остатка на фильтре. Объединенный фильтрат подвергался диализу через целлофановые мембраны в чистый растворитель (вода) в течение 24 ч. Из порции недиализованной фракции объемом 100 мл после удаления растворителя выделяется твердая фаза в виде порошка коричневого цвета массой 0.0080 ± 0.0001 г (58.3% С, 6.5% Н, 2.2% N), из оставшегося объема недиализованной фракции отбирались пробы по 5 мл, разбавлялись водой в заданное число раз и использовались в виде растворов для лабораторных экспериментов по проращиванию семян. Водонерастворимая фракция после фракционирования и высушивания получена в форме мелкодисперсного порошка черного цвета массой 0.035 ± 0.002 г (63.2% С, 3.8% Н, 6.7% N).

Принятая методика получения целевых продуктов может быть представлена следующей общей схемой:



Структурно-групповой состав продуктов водорастворимой и водонерастворимой фракций изучался методом ИК-Фурье спектроскопии. Спектры твердых продуктов снимались в режиме пропускания в таблетках KBr (1 : 200) на ИК-Фурье спектрометре ФСМ 2201 (ООО «Инфраспек», СПб., Россия) в интервале волновых чисел 4000–400 см^{-1} со спектральным разрешением по волновому числу 4 см^{-1} при 60 сканах с предварительной регистрацией опорных спектров. Обработка исходных спектров и получение спектров второй производной проводились в среде программы FSPEC 4.0.

Электронные спектры водных растворов регистрировались спектрофотометром СФ-2000 (ОКБ «Спектр», СПб, Россия) в интервале длин волн 200–700 нм в кварцевых кюветах ($l=1$ см). Элементный анализ твердых фаз проводился на анализаторе «Vario MICRO Cube» («Elemental Analyzer GmbH», Germany).

Биотестирование проводилось на семенах огурцов сорта «Нежинский» в трех параллелях: после четырех суток инкубации в 10 мл растворов порций по 8 семян в чашках Петри в темноте при 18–20 °С оценивалось количество проросших семян и степень увеличения длины корней в сравнении с контрольной пробой (дистиллированная вода).

Обсуждение результатов

Амино-карбонильные взаимодействия как источники синтетических гуминовоподобных веществ были описаны ранее [9, 10], при этом биоактивность синтезируемых продуктов и ее связь со структурно-групповым составом авторами большинства работ описаны и проанализированы не были. Данные элементного анализа выделенных нами твердых продуктов показывают содержание элементов, характерное для природных гуминовых веществ [11]. Гуминовые вещества содержат большое количество разных структурных фрагментов, в связи с чем ИК-спектральные полосы как правило составные, обусловленные вкладом различных атомных групп [9]. Тем не менее ИК-спектральная оценка структурно-группового состава образцов оказывается исключительно полезной и принята в настоящей работе в качестве основного критерия оценки и сравнения структурно-группового состава. На рисунке 1а представлены ИК-Фурье спектры выделенных твердых продуктов, сопоставление их структурно-группового состава с данными спектральной идентификации гуминовых веществ [9, 11] показывает их близость и структурное родство. Полосы 3400, 3423 см^{-1} отвечают валентным колебаниям водородосвязанных гидроксильных групп, 1220–1240 – $\nu_{\text{C-O}} + \delta_{\text{O-H}}$, 2924 и 2860 см^{-1} – $\nu_{\text{C-H}}$ -колебаниям и 1446, 1452 см^{-1} – $\delta_{\text{C-H}}$ -колебаниям алифатической составляющей структуры [10–12].

ИК-Фурье спектр продукта водонерастворимой фракции кроме того характеризуется наличием полос, относимых к колебаниям связанных фрагментов *m*-АБК: сигналы 3070, 2600, 1693, 1639, 1587, 759 см^{-1} ($\nu_{\text{C-N}}$, $\nu_{\text{COO-N}}$, $\nu_{\text{C=O}}$, $\nu_{\text{C=N}}$, $\nu_{\text{C=C}}$, $\gamma_{\text{C-H}} + \gamma_{\text{OCO}}$) [13, 14]. Для недиализуемой составляющей водорастворимой фракции профиль спектральных полос твердого продукта близок к таковому для продуктов аминокарбонильных взаимодействий, описанных ранее [15], при этом слабые полосы при 759 и 1541 см^{-1} в совокупности с отсутствием сигналов в области 1690–1700 см^{-1} свидетельствуют о малом содержании связанных фрагментов *m*-АБК [12], что подтверждается данными элементного анализа. Интенсивные сигналы при 1650 и 1100–1000 см^{-1} отвечают валентным колебаниям O=C-C=C и C-O , C-O-H -фрагментов соответственно. Вторая производная полосы в области валентных колебаний кратных связей (рис. 1б) показывает наличие нескольких сигналов 1670, 1654, 1635, 1625, 1618 см^{-1} , отвечающих различным структурным составляющим. Точную интерпретацию полос провести затруднительно в связи с большим разнообразием состояний C=X (X=O , C , N) в структуре и различными вкладами колебаний связей [16].

Электронные спектры (рис. 2) недиализуемой составляющей водорастворимой фракции характеризуются однотипным профилем, независящим от разбавления; для всех случаев регистрируется инфлексия в интервале длин волн 355 и 490 нм, а также области непрерывного поглощения в видимой части спектра вплоть до 700 нм. Максимумы в интервале 340–360 нм отвечают поглощению сопряженных енонов [17] ($n \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходы), полосы в видимой области, вероятно, отвечают образованию достаточно протяженных хромофоров [18].

Таким образом, на основании данных элементного анализа, электронной и колебательной спектроскопии можно сделать вывод о существенной алифатической кислородсодержащей составляющей в структуре недиализуемых продуктов водорастворимой фракции. При этом описанная функционализация должна обеспечивать благоприятное для проявления рострегулирующей активности соотношение активных групп и ароматической составляющей гуминовых продуктов при их малых концентрациях благодаря наличию оптимальных полярно-гидрофобных взаимодействий на уровне супрамолекулярных ассоциатов [8]. В частности, такие структурные фрагменты, как $[\text{N-Ar}]$, $[\text{C=C-C=O}]$, $[\text{COOH}]$, $[\text{C-OH}]$ показывают экспериментально подтвержденное ростстимулирующее действие [8, 19], при этом показано [20], что активирующее действие сопряженных алифатических систем увеличивается с ростом степени конденсации.

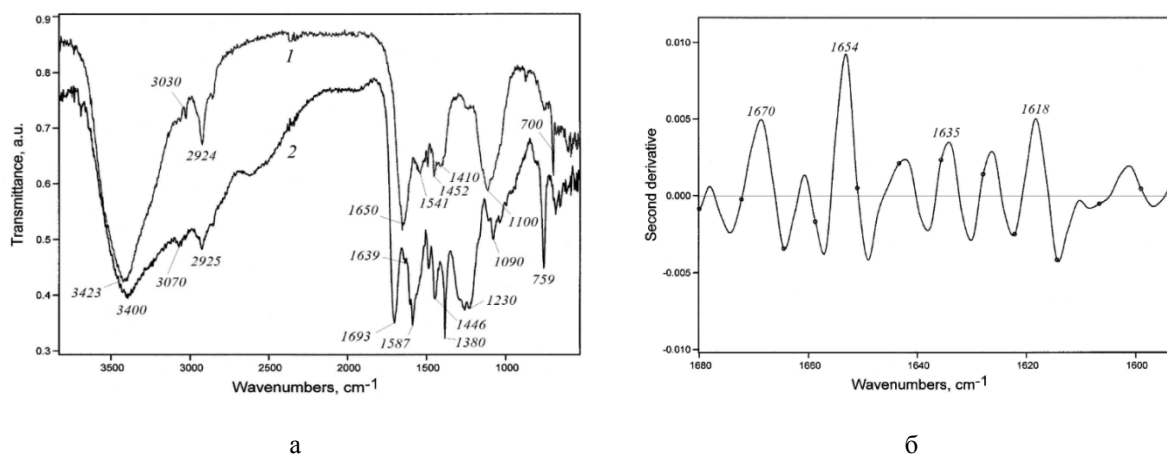
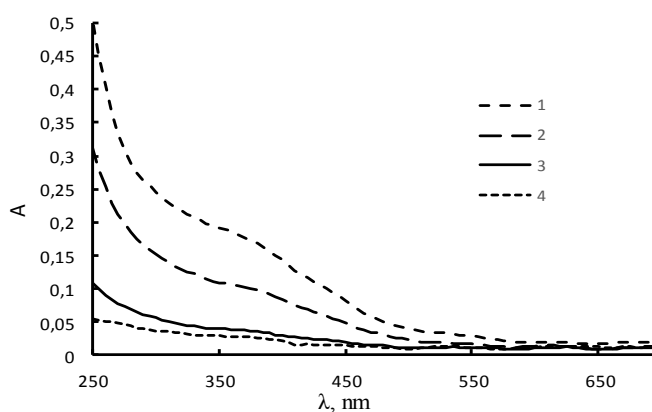
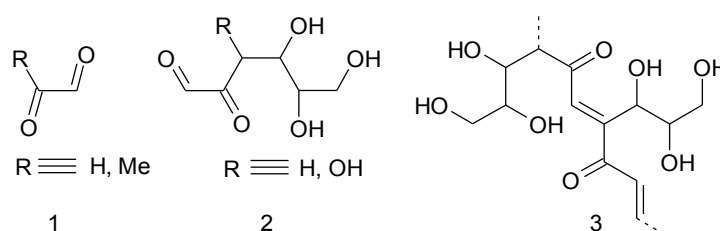


Рис. 1. а – ИК-Фурье спектры выделенных продуктов: 1 – недиализованная водорастворимая фракция, 2 – водонерастворимая фракция; б – фрагмент второй производной спектра 1 в области 1600–1680 cm^{-1}

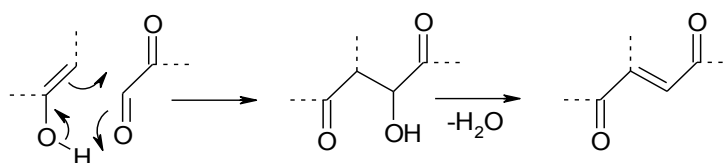
Рис. 2. Электронные спектры недиализуемых продуктов водорастворимой фракции различной концентрации: 1 – 0.008%; 2 – 0.004%; 3 – 0.001%; 4 – 0.0002%



Возможные реакционные направления формирования структуры водонерастворимой фракции ранее описаны авторами [21], водорастворимые вещества предположительно образуются как продукты (1, 2) трансформации первичных углеводов-аминных конъюгатов [22–24]:



Метилглиоксаль (1, $R \equiv \text{Me}$), 3-дезоксон (2, $R \equiv \text{H}$) и глюкозон (2, $R \equiv \text{OH}$) образуются в качестве ключевых промежуточных продуктов как в водных [22], так и в спиртовых [23] средах; дальнейшая конденсация α -дикарбонильных интермедиатов приводит к образованию сложных структур (3) [24]. В общем виде механизм сочетания фрагментов, приводящего к усложнению структуры, можно представить в форме взаимодействия енольной и α -диоксоформ [25]:



Включение в структуру фрагментов *m*-АБК, вероятно, происходит путем ее присоединения к сопряженной системе [24, 26], либо к карбонильным группам с образованием азометинов [15], характеристические полосы которых в ИК-Фурье спектрах не регистрируются вследствие невысокого содержания последних.

Наиболее эффективным тестом биоактивности стимуляторов роста растений является экспериментальная оценка параметров развития, полученная в ходе лабораторных, вегетационных или полевых опытов [27]. Изучение рострегулирующей активности продуктов водорастворимой фракции показывает стимулирующий эффект при обработке семян разбавленными растворами (табл.).

Максимальный стимулирующий эффект корнеобразования наблюдается при концентрации 0.001%; дальнейшее снижение концентрации приводит к значительному ослаблению ростстимулирующей активности. Таким образом, по характеру проявления биологической активности полученные продукты также родственны гуминовым веществам: их стимулирующее действие оказывается в интервале определенных, достаточно низких (10^{-3} – 10^{-4} %) концентраций [3]. Последнее связывают с тем, что в достаточно концентрированных растворах активные функциональные группы гуминовых веществ участвуют в образовании межмолекулярных связей, что снижает ростстимулирующий эффект [28]. В разбавленных растворах возрастает пространственная доступность функциональных групп, при этом дополнительное влияние оказывают конформационные особенности молекул, с чем, вероятно, связано появление экстремума в функциональной зависимости биоактивности от концентрации растворов.

Дальнейшие исследования планируются в направлении изучения характера действия синтезированных продуктов на отдельные фазы развития растений, а также исследования их экотоксичности и способности к биодegradации. В перспективе также предполагается разработка технологической схемы, позволяющей масштабировать процесс синтеза регуляторов роста для промышленного производства.

Изменение ростовых параметров семян в зависимости от концентрации растворов

Концентрация, %	Длина корня, см	Прирост, %	Всхожесть, %
контроль	5.4	–	75
0.008	4.2	-28.2	75
0.004	7.3	26.0	100
0.001	8.4	35.7	100
0.0002	5.5	1.8	87.5

Выводы

Синтезированные в двойной системе *D*-глюкоза–*m*-аминобензойная кислота водорастворимые продукты по структурно-групповому составу и характеру биологической активности близки к природным гуминовым веществам. Функционализация синтезированных продуктов сообщает им рострегулирующую активность, максимальный стимулирующий эффект подтвержден для растворов с концентрацией 0.001%. Описанные синтетические препараты сочетают биологическую активность с возможностью регулировать состав и свойства, что предполагается использовать в дальнейшем для разработки масштабируемой технологии их производства.

Список литературы

1. Швыкин А.Ю., Чичалава К.Б., Бойкова О.И., Переломов Л.В., Атрощенко Ю.М. Химическая модификация гуминовых кислот торфа природными и синтетическими регуляторами роста растений и биологическая активность полученных препаратов // Агрехимия. 2017. №6. С. 45–51.
2. Сияшин О.С., Шаповал О.А., Шулаева М.М. Инновационные регуляторы роста растений в сельскохозяйственном производстве // Плодородие. 2016. №5. С. 38–43.
3. Якименко О.С., Терехова В.А. Гуминовые препараты и оценка их биологической активности для целей сертификации // Почвоведение. 2011. №11. С. 1334–1343.
4. Litvin V.A., Galagan R.L., Minaev B.F. Synthesis and properties of synthetic analogs of natural humic acids // Rus. J. Appl. Chem. 2012. Vol. 85. N2. Pp. 309–315.
5. Sumerskii I.V., Krutov S.M., Zarubin M. Ya. Humic-like substances formed under the condition of industrial hydrolysis of wood // Rus. J. Appl. Chem. 2010. Vol. 83. N2. Pp. 321–328.
6. Patil S.K.R., Lund C.R.F. Formation and growth of humins via aldol addition and condensation during acid-catalyzed conversion of 5-hydroxymethylfurfural // Energy Fuels. 2011. Vol. 25. Pp. 4745–4755.
7. Кирлан А.С., Кантор Е.А., Димогло А.С., Вовденко М.К. Закономерности связи «структура-активность-токсичность» регуляторов роста и развития растений // Башкирский химический журнал. 2011. Т. 18. №2. С. 30–34.

8. Aguiar N.O., Novotny E.H., Oliveira A.L., Rumjanek V.M., Olivares F.L., Canellas L.P. Prediction of humic acid bioactivity using spectroscopy and multivariate analysis // *J. Geochem. Explor.* 2013. Vol. 129. N1. Pp. 95–102.
9. Fukuchi S., Miura A., Okabe R., Fukushima M., Sasaki M., Sato T. Spectroscopic investigation of humic-like acids formed via polycondensation reactions between glycine, cathechol and glucose in the presents of natural zeolites // *J. Mol. Struct.* 2010. Vol. 982. Pp. 181–186.
10. Rubinsztain Y., Yariv S., Ioselis P., Aizenshtat Z., Ikan R. Characterization of melanoidins by IR-spectroscopy – I. Galactose – glycine melanoidins // *Org. Geochem.* 1986. Vol. 9. N3. Pp. 117–125.
11. Зыкова М.В., Белоусов М.В., Гурьев А.М., Ахмеджанов Р.Р., Юсубов М.С. Стандартизация гуминовых кислот низинного древесно-травяного вида торфа Томской области // *Химико-фармацевтический журнал.* 2013. Т. 47. №12. С. 53–56.
12. Thiemann C., Brett C. Electrosynthesis and properties of conducting polymers derived from aminobenzoic acids and aminobenzoic acids and aniline // *Synth. Met.* 2001. Vol. 123. N1. Pp. 1–9.
13. Palafox M., Gil M., Nunez J. Meta-aminobenzoic acid: structures and spectral characteristics // *Spectrosc. Lett.* 1996. Vol. 29. N4. Pp. 609–629.
14. Swisloka R., Regulska E., Samsonowicz M., Hrynaszkiewicz T., Lewandowski W. Molecular structure of 3-aminobenzoic acid complexes with alkali metals // *Spectrochim. Acta. Part A.* 2005. Vol. 61. Pp. 2966–2973.
15. Yaylayan V.A., Kaminsky E. Isolation and structural analysis of Maillard polymers: caramel and melanoidin formation in glycine/glucose model system // *Food Chem.* 1998. Vol. 63. N1. Pp. 25–31.
16. Derkacheva O.Yu. Estimation of aromatic structure contents in hardwood lignins from IR absorption spectra // *J. Appl. Spectr.* 2013. Vol. 80. N5. Pp. 670–676.
17. Sareen N., Schwier A., Shapiro E., Mitroo D., McNeill V. Secondary organic material formed by methylglyoxal in aqueous aerosol mimics // *Atmos. Chem. Phys.* 2010. Vol. 10. N1. Pp. 997–1016.
18. Havers N., Burba P., Lambert J., Klockow D. Spectroscopic characterization of humic-like substances in airborne particulate matter // *J. Atmos. Chem.* 1998. Vol. 29. N1. Pp. 45–54.
19. Kalsi P.S., Chhabra B.R., Singh O.S. Conjugated terpenoid ketones: a new group of plant growth regulator // *Cell. Mol. Life Sci.* 1979. Vol. 35. N4. Pp. 481–482.
20. Mitchell J.W., Mandava N., Plimmer J.R., Worley J.F., Drowne M.E. Plant growth regulator properties of some acetone condensation products // *Nature.* 1969. Vol. 223. Pp. 1386–1387.
21. Черепанов И.С., Крюкова П.С. Продукты карбонизации в системе *D*-глюкоза–*m*-аминобензойная кислота: синтез и применение // *Башкирский химический журнал.* 2019. Т. 26. №2. С. 40–43.
22. Hollnagel A., Kroh L.Z. Formation of α -dicarbonyl fragments from mono- and disaccharides under caramelization and Maillard reaction conditions // *Z. Lebensm. Unters Forsch.* 1998. Vol. 207. N1. Pp. 50–54.
23. Thornalley P.J., Langborg A., Minas H. Formation of glyoxal, methylglyoxal and 3-deoxyglucosone in the glycation of proteins by glucose // *Biochem. J.* 1999. Vol. 344. N1. Pp. 109–116.
24. Cammerer B., Jalyshko W., Kroh L. Intact carbohydrate structures as part of the melanoidin skeleton // *J. Agric. Food Chem.* 2002. Vol. 50. N11. Pp. 2083–2087.
25. Moshin G., Schmitt F.-J., Kanzler C., Epping J., Flemig S., Hornemann A. Structural characterization of melanoidins formed from *D*-glucose and *L*-alanine at different temperatures applied FTIR, NMR, EPR and MALDI-ToF-MS // *Food Chem.* 2018. Vol. 245. N3. Pp. 761–767.
26. Jiang R., Li D.-H., Jiang J., Xu X.-P., Chen T., Ji S.-J. Green, efficient and practical Michael addition of arylamines to α , β -unsaturated ketones // *Tetrahedron.* 2011. Vol. 67. Pp. 3631–3637.
27. Гармаш Н.Ю., Гармаш Г.А. Методические подходы к оценке качества гуминовых препаратов // *Агрохимический вестник.* 2012. №4. С. 17–19.
28. Кондратенко Е.П., Сухих А.С., Вербицкая Н.В., Соболева О.С. Биостимулирующие и физико-химические свойства гумата натрия // *Химия растительного сырья.* 2016. №3. С. 109–118.

Поступила в редакцию 29 ноября 2019 г.

После переработки 13 декабря 2019 г.

Принята к публикации 6 апреля 2020 г.

Для цитирования: Черепанов И.С., Крюкова П.С. Структурно-групповой состав и росторегулирующая активность продуктов конденсации *D*-глюкозы с *m*-аминобензойной кислотой // *Химия растительного сырья.* 2020. №3. С. 263–269. DOI: 10.14258/jcrpm.2020036611.

Cherepanov I.S.*, Kryukova P.S. STRUCTURAL-GROUP COMPOSITION AND GROWTH-REGULATING ACTIVITY OF D-GLUCOSE-*m*-AMINODENZOIC ACID CONDENSATION PRODUCTS

Udmurt State University, ul. Universitetskaya, 1, Izhevsk, 426034 (Russia), e-mail: cherchem@mail.ru

Structural-group composition is studied, mechanisms of formation are proposed and assessment of plant growth activity of condensation products in *D*-glucose-*m*-aminobenzoic acid (*m*-ABA) system is carried out. Solid product of complete reaction system, formed from initial components as a result of complex reaction combination is fractionated with water, nondialysable component is isolated from water-soluble fraction, studied by methods of elemental analysis, electronic and vibrational spectroscopy, as well as tested as growth regulating agent. According to IR-Fourier spectroscopy, undialysable water-soluble products are characterized by structural-group compositions close to natural humic substances: mainly aliphatic backbone including C=C, C=O, C-O, OH-functions and bounded arylamine fragments (*m*-ABA). The profile of the electron spectra confirms the presence of sufficiently long chromophores in the structure. Such functionalization provided the necessary ratio in the product structure of the active groups and the aromatic component for the development of humic products growth activity at low concentrations due to optimal polar-hydrophobic interactions at supramolecular association level, which was confirmed experimentally by the evaluation of cucumber seeds growth indices of the "Nezhinsky" variety. Additional spectral studies of seed seedlings allowed to justify the mummbling effect of synthesized products, the maximum effect of which was observed in the area of low (0.0008%) solutions concentrations, which is also characteristic of natural humate's stimulating influence. Further studies are planned in the direction of studying the effect of synthesized products on individual phases of plant development, as well as estimation of their ecotoxicity and biodegradation ability. The results obtained supposed to be the basis of technological scheme for production of processed humin-like products on an industrial scale.

Keywords: humic substances, biological activity, synthesis, technology, plant growth regulators.

References

1. Shvykin A.Yu., Chichalava K.B., Boykova O.I., Perelomov L.V., Atroshchenko Yu.M. *Agrokimiya*, 2017, no. 6, pp. 45–51. (in Russ.).
2. Sinyashin O.S., Shapoval O.A., Shulayeva M.M. *Plodородiye*, 2016, no. 5, pp. 38–43. (in Russ.).
3. Yakimenko O.S., Terekhova V.A. *Pochvovedeniye*, 2011, no. 11, pp. 1334–1343. (in Russ.).
4. Litvin V.A., Galagan R.L., Minaev B.F. *Rus. J. Appl. Chem.*, 2012, vol. 85, no. 2, pp. 309–315.
5. Sumerskii I.V., Krutov S.M., Zarubin M. Ya. *Rus. J. Appl. Chem.*, 2010, vol. 83, no. 2, pp. 321–328.
6. Patil S.K.R., Lund C.R.F. *Energy Fuels*, 2011, vol. 25, pp. 4745–4755.
7. Kirlan A.S., Kantor Ye.A., Dimoglo A.S., Vovdenko M.K. *Bashkirskiy khimicheskiy zhurnal*, 2011, vol. 18, no. 2, pp. 30–34. (in Russ.).
8. Aguiar N.O., Novotny E.H., Oliveira A.L., Rumjanek V.M., Olivares F.L., Canellas L.P. *J. Geochem. Explor.*, 2013, vol. 129, no. 1, pp. 95–102.
9. Fukuchi S., Miura A., Okabe R., Fukushima M., Sasaki M., Sato T. *J. Mol. Struct.*, 2010, vol. 982, pp. 181–186.
10. Rubinsztain Y., Yariv S., Ioselis P., Aizenshtat Z., Ikan R. *Org. Geochem.*, 1986, vol. 9, no. 3, pp. 117–125.
11. Zyukova M.V., Belousov M.V., Gur'yev A.M., Akhmedzhanov R.R., Yusubov M.S. *Khimiko-farmatsevticheskiy zhurnal*, 2013, vol. 47, no. 12, pp. 53–56. (in Russ.).
12. Thiemann C., Brett C. *Synth. Met.*, 2001, vol. 123, no. 1, pp. 1–9.
13. Palafox M., Gil M., Nunez J. *Spectrosc. Lett.*, 1996, vol. 29, no. 4, pp. 609–629.
14. Swisloka R., Regulaska E., Samsonowicz M., Hrynaszkiwicz T., Lewandowski W. *Spectrochim. Acta. Part A*, 2005, vol. 61, pp. 2966–2973.
15. Yaylayan V.A., Kaminsky E. *Food Chem.*, 1998, vol. 63, no. 1, pp. 25–31.
16. Derkacheva O.Yu. *J. Appl. Spectr.*, 2013, vol. 80, no. 5, pp. 670–676.
17. Sareen N., Schwiier A., Shapiro E., Mitroo D., McNeill V. *Atmos. Chem. Phys.*, 2010, vol. 10, no. 1, pp. 997–1016.
18. Havers N., Burba P., Lambert J., Klockow D. *J. Atmos. Chem.*, 1998, vol. 29, no. 1, pp. 45–54.
19. Kalsi P.S., Chhabra B.R., Singh O.S. *Cell. Mol. Life Sci.*, 1979, vol. 35, no. 4, pp. 481–482.
20. Mitchell J.W., Mandava N., Plimmer J.R., Worley J.F., Drowne M.E. *Nature*, 1969, vol. 223, pp. 1386–1387.
21. Cherepanov I.S., Kryukova P.S. *Bashkirskiy khimicheskiy zhurnal*, 2019, vol. 26, no. 2, pp. 40–43. (in Russ.).
22. Hollnagel A., Kroh L.Z. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, 1998, vol. 207, no. 1, pp. 50–54.
23. Thornalley P.J., Langborg A., Minas H. *Biochem. J.*, 1999, vol. 344, no. 1, pp. 109–116.
24. Cammerer B., Jalyshko W., Kroh L. *J. Agric. Food Chem.*, 2002, vol. 50, no. 11, pp. 2083–2087.
25. Moshin G., Schmitt F.-J., Kanzler C., Epping J., Flemig S., Hornemann A. *Food Chem.*, 2018, vol. 245, no. 3, pp. 761–767.
26. Jiang R., Li D.-H., Jiang J., Xu X.-P., Chen T., Ji S.-J. *Tetrahedron*, 2011, vol. 67, pp. 3631–3637.
27. Garmash N.Yu., Garmash G.A. *Agrokhimicheskiy vestnik*, 2012, no. 4, pp. 17–19. (in Russ.).
28. Kondratenko Ye.P., Sukhikh A.S., Verbitskaya N.V., Soboleva O.S. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2016, no. 3, pp. 109–118. (in Russ.).

Received November 29, 2019

Revised December 13, 2019

Accepted April 6, 2020

For citing: Cherepanov I.S., Kryukova P.S. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2020, no. 3, pp. 263–269. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcpm.2020036611.

* Corresponding author.

