

На правах рукописи

МУХИДДИНОВ ДИЛОВАР САЙФУЛЛОЕВИЧ

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ПЕКТИНОВЫХ
ПОЛИСАХАРИДОВ С ЭКЗО- И ЭНДОТОКСИНАМИ**

1.4.4 – Физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Душанбе – 2026 г

Работа выполнена в лаборатории химии высокомолекулярных соединений Института химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана

Научный

руководитель:

доктор химический наук, профессор,
академик Национальной академии наук
Таджикистана

Халиков Джурабай Халикович

Официальные

оппоненты:

Раджабов Умарали Раджабович – доктор химический наук, профессор, заведующий кафедрой фармацевтической и токсикологической химии Таджикского государственного медицинского университета им. Абуали ибн Сино;

Давлатшоева Джахонгул Асанхоновна – кандидат химический наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии Таджикского национального университета

Ведущая

организация:

Таджикский технический университет им. академика М. Осими (кафедра общей и неорганической химии)

Защита состоится: «**29**» июня **2026 г.** в **9⁰⁰** часов на заседании диссертационного совета 73.1.002.03 при Институте химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана по адресу: 734063, Республика Таджикистан г. Душанбе, ул. Айни, 299/2. E-mail: dissovet@ikai.tj

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии им В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана и на сайте Института химии им В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана www.chemistry.tj

Автореферат разослан « ____ » _____ 2026 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор технических наук, доцент

Норова М.Т.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. В научном арсенале имеются оригинальные наработки и ряд существующих видов сорбционных материалов, обладающих ограниченной способностью к извлечению билирубина из физиологических сред, тем не менее, обозначенная проблема всё ещё не может считаться удовлетворительно разрешённой. Следовательно, инициирование исследовательских работ, нацеленных на поиск эффективных сорбентов для селективного связывания данного пигмента с применением гидрогелевых матриц, синтезированных на базе высоконабухающих пектиновых биополимеров, способно обеспечить существенный прогресс в данном направлении. В рамках реализации настоящей диссертационной работы созданы и оптимизированы методики синтеза гидрогелевых структур на основе пектинов, извлечённых из разнообразных видов растительного сырья. Ключевой особенностью разработанных методик в данном направлении является возможность тонкого управления степенью поперечной сшивки полимерной сети, а также плотностью и природой активных сорбционных центров. Используя полученные гидрогели в качестве модельных систем, была всесторонне исследована их способность к ионообменному взаимодействию не только с молекулами билирубина, но также с ионами токсичных тяжёлых металлов и широким спектром прочих экзогенных и эндогенных токсических агентов. Путём изучения набухаемости исходных гидрогелей и соответствующих комплексов, выявлен вклад отдельных составляющих свободной энергии. В работе обращено особое внимание на гипотетический обменный процесс, концентрации резинатов и межфазный перенос растворителя на изменение свободной энергии системы.

Цель и задачи исследования. Основной целью представленной работы выступает комплексный анализ хелатообразующей способности пектиновых биополимеров по отношению к ряду эндогенных токсинов и опасных катионов металлов, в качестве модельных объектов избраны ионы меди и уранила.

Исходя из обозначенной цели, в качестве ключевых задач исследования были определены следующие:

- осуществление сравнительного анализа методик распада протопектина, содержащегося в корзинках подсолнечника с целью разработки оптимальных протоколов получения сорбентов на основе пектиновых полисахаридов в статическом режиме гидролиз-экстракция;
- изучение исходных характеристик полученных сорбентов, включая определение содержания галактуроновой кислоты и степени её

этерификации, расчёт кислотного и эфирного чисел, анализ концентрации ионов кальция, оценку степени набухания в различных средах;

- изучение сорбционных свойств пектиновых полисахаридов в отношении катионов металлов, влияния природы катиона металла, pH и концентрации раствора сорбата, а также вариаций условий проведения процесса сорбции на эффективность и динамику связывания;
- оценка эффективности сорбции билирубина материалами на основе пектинов различного ботанического происхождения, включая их целевые модификации в моделируемых условиях *in vitro*, а также в более сложных биологических системах *ex vivo*.

Настоящая работа выполнена в рамках плана научно-исследовательских работ Института химии им. В.И. Никитина НАН Таджикистана по тематике: «Сетчатые структуры природных ионогенных полимеров и создание композиционных гидрогелей на их основе». Государственный регистрационный номер проекта – 0121 TJ 1152.

Методы исследования. В качестве объектов исследования использовались высушенные и измельчённые корзинки подсолнечника (КП). Гидролиз-экстракцию протопектина КП в статическом режиме (СР) проводили в растворе HCl при фиксированных значениях pH, температуры и скорости потока, в закрытой системе в течение 30 мин, при T=85°C, гидромодуле 1:20 и непрерывном перемешивании. Экстракт нейтрализовали гидроксидом аммония и разделяли на три фракции: МГ, ПВ и ОС. Характеристика исходного продукта определяли методом титрования, а степень набухания весовым методом. Растворы билирубина (производство Ferak Berlin) различной концентрации готовили путём растворения навески пигмента в растворе NaOH (pH=12). Исходное и остаточное количество билирубина в плазме крови определяли спектрофотометрическим методом на фотометре Bio Chem SA производство High Technology (США). Математическую обработку экспериментальных данных проводили с использованием стандартного пакета приложения программы Microsoft Excel.

Научная новизна работы:

- Проведён детальный сравнительный анализ влияния временного фактора на процесс гидролиз-экстракции протопектина, выделяемого из корзинок подсолнечника, в статическом режиме. Установлены оптимальные параметры для выхода целевых продуктов и определён их моносахаридный состав, включая микрогель, пектиновые вещества и образовавшиеся олигосахариды.

- Впервые изучены ионно-обменные сорбционные характеристики пектиновых полисахаридов и, в особенности, на их основе полученного микрогеля, в отношении поливалентных катионов металлов. Исследование проводилось как в статических, так и в динамических условиях, базируясь на механизме замещения ионов водорода карбоксильных групп полимерной матрицы.

- Определена и количественно оценена способность пектиновых полисахаридов к извлечению ионов урана из водных растворов в нейтральной и кислой средах.

- Выполнен комплексный анализ ключевых факторов, влияющих на эффективность сорбции ионами металлов пектиновыми полисахаридами из корзинок подсолнечника. Системно исследовано воздействие кислотности среды (рН), исходной концентрации ионов металлов, условий проведения процесса, типа сорбента и химической природы катионов.

- На основании экспериментальных данных по сорбции ионов меди гидрогелями на основе пектинов рассчитаны фундаментальные термодинамические и кинетические параметры процесса: максимальная сорбционная ёмкость (q_m), кажущаяся константа адсорбционного равновесия (K_θ) и изменение изобарно-изотермического потенциала ($\Delta G = -RTLn(K_\theta)$) для реакции ионного обмена.

- Впервые в лабораторных и модельных клинических условиях, в опытах *in vitro* и *ex vivo* исследована комплексообразующая способность пектиновых полисахаридов, выделенных из корзинки подсолнечника, по отношению к билирубину. Установлена зависимость эффективности связывания от вида пектина, концентрации билирубина, природы катионов металлов в составе полимера и т.д.

- Определены роли ионов металлов в составе пектиновых полисахаридов на формирование комплексов пектиновых полисахаридов с билирубином.

Практическая значимость работы. Пектиновые полисахариды и микрогель на их основе как природный полимерный сорбент, можно использовать для очистки проточных и сточных вод от тяжёлых металлов. На основе полученных экспериментальных данных, предлагаемый нами сорбент на основе пектиновых гидрогелей и его комплексы с ионами различных металлов, несомненно, могут служить в качестве препаратов, способствующих удалению токсических соединений из организма в частности билирубина. Полученные результаты будут рекомендованы для использования в Институте

гастроэнтерологии и инфекционной больнице Министерства здравоохранения Республики Таджикистан, в качестве методического материала.

Основные положения, выносимые на защиту.

- Закономерности влияния временного фактора на эффективность гидролиза-экстракции протопектина корзинки подсолнечника. Оптимальные продолжительности реакции, обеспечивающие максимальный выход и целевой химический состав продуктов распада: микрогеля, пектиновых веществ и олигосахаридов.

- Сорбционные свойства пектиновых полисахаридов, в частности, микрогеля на их основе, в статическом и динамическом режимах.

- Количественная оценка ключевых параметров, определяющих эффективность сорбционного процесса. Обоснование влияния кислотности среды (рН), исходной концентрации ионов металлов, технологических условий проведения процесса и типа используемого сорбента на ёмкость и кинетику связывания пектинами, выделенными из корзинки подсолнечника.

- Способность пектиновых полисахаридов, выделенных из корзинки подсолнечника, к селективному комплексообразованию с билирубином. Определение прямой зависимости эффективности сорбции от вида сорбента и концентрации билирубина, в опытах *in vitro* и *ex vivo*.

- Роль ионов металлов в составе пектиновых полисахаридов на формирование комплексов пектиновых полисахаридов с билирубином.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 7 статей в рецензируемых научных журналах и 23 статьи и тезиса – в материалах конференций. Получен один малый патент Республики Таджикистан.

Апробация работы. Результаты исследования были представлены и обсуждены на следующих конференциях и научных мероприятиях: Международная научно-практическая конференция «Перспективы использования материалов, устойчивых к коррозии, в промышленности Республики Таджикистан» (г. Душанбе, 2018); Узбекско-Казахский Симпозиум «Современные проблемы науки о полимерах» (г. Ташкент, 2018); XV Нумановские чтения «Современное состояние химической науки и использование её достижений в народном хозяйстве Республики Таджикистан» (г. Душанбе, 2019); Республиканская научно-практическая конференция «Инновационное

развитие науки» с участием международных организации, (Душанбе, 2020); VIII Всероссийская Каргинская конференция (Полимеры в стратегии научно-технического развития Российской Федерации) «Полимеры-2020», (г. Москва, 2020); XVI Нумановские чтения «Достижения химической науки за 30 лет государственной независимости Республики Таджикистан», (г. Душанбе, 2021); V Международная научная конференция «Вопросы физической и координационной химии» (г. Душанбе, 2021); XVII Нумановские чтения «Результаты инновационных исследований в области химических и технических наук в XXI веке» (г. Душанбе, 2022); XVIII Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (г. Нальчик, 2022); Форум молодых учёных государств – участников СНГ «Наука без границ» (Нижний Новгород, 2022); Международная научно-практическая конференция «Фундаментальные и практические аспекты функциональных полимеров» (г. Ташкент, 2023); XVIII Нумановские чтения «Развитие современной химии и её теоретические и практические аспекты» (г. Душанбе, 2023); XIX Нумановские чтения «Развитие фундаментальной и прикладной химии и её вклад в индустриализацию страны» (г. Душанбе, 2024); Узбекско-Таджикский Симпозиум с Международным участием «Современное состояние и перспективы развития науки о полимерах: синтез, структура, свойства и применение» (г. Ташкент, 2024); Международная научно-практическая конференция «Роль естественно-математических и точных наук в развитии инновационных технологий и цифровой экономики» (г. Дангара (Таджикистан), 2025); Международная научно-практическая конференция, посвящённая «Реализации стратегии развития точных и математических наук на 2020-2040 годы» (г. Худжанд (Таджикистан), 2025); XX Нумановские чтения «Современные этапы развития химических и технических наук: актуальные вопросы теории и практики» (г. Душанбе, 2025); Международная научная конференция «Современные проблемы физики конденсированного состояния» (г. Душанбе, 2026).

Объём и структура работы. Диссертация представляет собой рукопись объёмом 126 страниц, состоит из введения и 3 глав, посвящённых обзору литературы, экспериментальной части, результатам исследований и их обсуждения, выводов. Иллюстрирована 45 рисунками, 9 таблицами. Список использованной литературы включает 119 наименований.

Во введении обосновывается актуальность темы, изложены цель и научная новизна диссертации, практическая ценность и её структура.

В главе 1 (Литературный обзор) излагается краткое описание полимеров: синтетические и природные полимеры и их основные классы, основные представители полисахаридов и их комплексообразующие свойства с катионами поливалентных металлов, информация о некрахмальных полисахаридах, получение и применение. Представлена информация о пектиновых полисахаридах, применение, химический состав и их структура, основные способы получения пектиновых веществ гидролизом-экстракцией, также о комплексообразующих свойствах пектиновых полисахаридов с катионами металлов и низкомолекулярными соединениями. Представлена структура и виды билирубина и его опасность при высоких концентрациях в организме, основные типы сорбентов для интоксикации организма, методы извлечения билирубина из плазмы крови, анализируются сорбенты, используемые в практике, их недостатки, ограничивающиеся в первую очередь низкой селективностью билирубина и его высокой ценой, при широком спектре применения.

В главе 2 (Экспериментальная часть) содержится детальное описание методологической базы исследования. Представлено полное и систематизированное описание всего комплекса экспериментальных методов, обеспечивающих воспроизводимость и обоснованность полученных научных результатов. Представлены спецификации использованного сырья. Подробно описана технология гидролиза-экстракции протопектина в статическом режиме. Изложены стандартизированные методики для количественного определения ключевых структурно-функциональных параметров синтезированных полимеров. Описаны экспериментальные подходы для оценки сорбционной ёмкости пектиновых материалов в двух ключевых направлениях: методика определения сорбционной способности по отношению к ионам металлов в зависимости от ионной силы раствора и методика исследования связывания билирубина в контролируемых условиях *in vitro*.

В главе 3 (Результаты и их обсуждение) приводятся результаты исследования ионообменного равновесия в системе пектиновых гидрогелей и ионов меди, параметры, влияющие на сорбционные ёмкости пектиновых полисахаридов корзинки подсолнечника, такие как концентрация сорбата, рН-среды, виды сорбента и условия проведения реакции. Приведены результаты лабораторных и клинических исследований по сорбции билирубина в опытах *in vitro* и *in vivo*, показана высокая сорбционная ёмкость пектиновых полисахаридов и их металлокомплексов в отношении билирубина.

ОСНОВНЫЕ СОДЕРЖАНИЯ РАБОТЫ

Учитывая тот факт, что карбоксильная группа пектиновых полисахаридов является потенциальным центром ионного взаимодействия, нами по экспериментальным данным содержания ГК, СЭ, Кс, Кэ и содержания ионов кальция, были рассчитаны концентрации свободных (свГК), этерифицированных (эГК) и кальцийсвязанных (СаГК) звеньев ГК исходного полимера, а также их сорбционной активности по отношению к билирубину (табл. 1).

При анализе сведений, представленных в таблице 1, становится очевидным, что рассчитанные характеристики пектиновых полисахаридов, синтезированных из различных видов растительного сырья и полученных разными технологическими подходами, демонстрируют значительные расхождения. Следовательно, вполне логично предположить, что данные биополимеры будут проявлять неодинаковую способность к сорбции билирубина.

Фактически, как подтверждают результаты, приведённые в таблице 1, процессы связывания билирубина с пектиновыми полисахаридами демонстрируют заметные различия. Несмотря на общую схожесть механизма сорбции, степень связывания резко варьирует в зависимости от происхождения исходного материала.

Таблица 1 - Взаимосвязь содержания ГК и сорбционной активности пектиновых полисахаридов по отношению к билирубину

Образ	C(свГК + СаГК), мэк/г	C(СаГК), мэк/г	C(свГК), мэк/г	C(эГК), мэк/г	q(Бил.), мкмоль/г
ПВПр	0,189	0,125	0,064	3,298	3,486
ПВЯВ	0,808	0,125	0,683	1,896	2,705
ПВКПст	2,060	0,625	1,435	1,380	3,440
ПВКПд	2,143	0,125	2,018	1,995	4,138
МГПр	1,975	0,500	1,475	1,991	3,966
МГЯВ	1,906	1,500	0,406	1,417	3,323
МГКПст	2,821	2,125	0,696	0,917	3,738
МГКПд	2,384	1,250	1,134	1,961	4,346

Так, например, сорбционная способность микрогелей, выделенных из корзинок подсолнечника, значительно превосходит аналогичные показатели у пектинов, полученных из плодов персика и яблока. При одинаковых условиях эксперимента максимальная сорбционная ёмкость микрогелей оказывается выше, чем у пектиновых образцов (ПВ), что подтверждает их более выраженный потенциал в связывании билирубина.

В то же время, несмотря на наличие одноименных зарядов в

пектиновых полисахаридах и билирубине, обусловленное наличием карбоксильной группы в обоих компонентах, сам факт возможности процесса сорбции на первый взгляд кажется странным. Другой важной особенностью процесса сорбции является отсутствие влияния природы пектиновых полисахаридов на их сорбционную способность по отношению к билирубину.

Совпадение наличия идентичных отрицательно заряженных функциональных центров - карбоксильных групп - в молекулярной структуре пектиновых соединений и билирубина вызывает предположение о возможных затруднениях их прямого взаимодействия. В связи с этим нами было принято решение частично нейтрализовать активность карбоксильных фрагментов микрогеля посредством введения дополнительного количества кальциевых ионов. Для реализации данной процедуры образцы микрогеля подвергались обработке растворами хлорида кальция (CaCl_2) различной молярной концентрации, варьирующейся в диапазоне от 0 до 5 М.

В результате проведённых манипуляций было получено десять вариантов микрогеля, отличающихся содержанием кальциевых ионов в пределах от 2,35 до 16,9 мэк/г.

В представленном графике 1 показана изотерма сорбции кальциевых ионов микрогеля КП, где отчётливо прослеживается, что зависимость сорбции от равновесной концентрации приобретает характерную S-образную кривую, завершающуюся устойчивым плато и демонстрирующую типичное поведение полимерных систем.

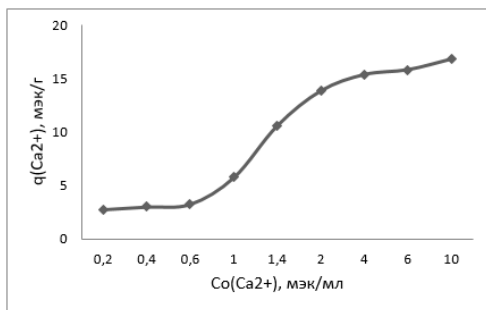


Рис. 1 - Адсорбционные свойства микрогелей корзинки подсолнечника по отношению к кальцию

На начальных стадиях при низких концентрациях сорбата связывание кальция пектиновыми полисахаридами выражено крайне слабо, однако по мере увеличения содержания ионов в растворе сорбция постепенно возрастает и достигает максимального значения около 15,2 мэк/г, после чего показатель остаётся практически неизменным, фиксируясь на стабильном уровне и подтверждая насыщение активных центров. Подобная динамика, по всей вероятности, указывает на кооперативный механизм связывания кальция пектиновыми структурами, что согласуется с особенностями их

полимерной организации, а также подтверждается экспериментальными данными, демонстрирующими коллективный характер сорбции.

Для удаления билирубина из растворов и плазмы крови применялись как исходный микрогель с содержанием кальция 2,35 мэк/г, так и модифицированные образцы микрогеля, насыщенные различным количеством кальциевых ионов, что обеспечивало вариативность сорбционной активности и позволяло оценить влияние степени кальциевой модификации на эффективность связывания.

Факт того, что одноимённо заряженные молекулы способны вступать во взаимодействие благодаря наличию карбоксильных групп, на первый взгляд вызывает сомнение в механизме их сближения.

Тем не менее, данное противоречие можно объяснить, если рассматривать присутствие кальциевых ионов в структуре полисахарида как фактор, частично компенсирующий отрицательные заряды карбоксильных фрагментов обеих молекул, что открывает возможность для включения дополнительных типов связей и ослабления электростатического отталкивания.

Кроме того, нельзя исключать вероятность того, что соединение билирубина с пектиновыми полисахаридами осуществляется через образование своеобразных кальциевых мостиков, формирующихся между карбоксильными группами обоих компонентов и обеспечивающих устойчивую фиксацию комплекса.

Помимо ионного взаимодействия, сорбционные процессы могут протекать за счёт гидрофобных эффектов и водородных связей, которые начинают играть заметную роль после снижения уровня взаимного электростатического отталкивания, что делает систему более стабильной и многофакторной.

Подтверждением этих рассуждений служат экспериментальные данные: при увеличении содержания кальциевых ионов в микрогеле наблюдается рост его сорбционной способности по отношению к билирубину, что наглядно демонстрируется на рисунке 2 и отражает прямую зависимость эффективности связывания от степени кальциевой модификации.

Как видно из графика на рисунке 2, повышение концентрации кальция в микрогеле приводит к тому, что сорбция билирубина возрастает почти в два раза по сравнению с исходным образцом, что окончательно подтверждает ключевую роль кальциевых ионов в механизме связывания и объясняет наблюдаемый эффект. Важно подчеркнуть, что все исследованные образцы пектиновых полисахаридов демонстрировали выраженную сорбционную активность по отношению к

билирубина, снижая его уровень в плазме крови; при этом микрогель КП обеспечивал уменьшение концентрации примерно на 20%, что подтверждает его практическую значимость как сорбента.

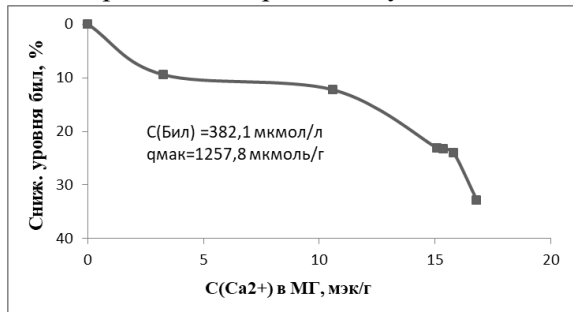


Рис. 2. Сравнение сорбции билирубина микрогелями (МГ КП) при разных уровнях кальциевой модификации

Кроме того, была выявлена закономерность, аналогичная наблюдаемой при сорбции билирубина из модельных растворов:

эффективность связывания возрастала по мере увеличения содержания кальциевых ионов в структуре образцов, что указывает на ключевую роль кальция в механизме взаимодействия.

Факт того что ионов кальция в составе пектиновых полисахаридов играют ключевую роль в плане связывания билирубина из раствора, были синтезированы новых металлокомплексов пектиновых полисахаридов с катионами кальция (Ca²⁺), железа (Fe²⁺) и цинка (Zn²⁺). С целью определения влияния природы катионов металлов в макромолекуле пектинового полисахарида на формирование комплексов с билирубином синтезированные металлокомплексы были использованы в качестве сорбента. В рамках проведённых экспериментов изучалась сорбционная способность металлокомплексов пектиновых полисахаридов при варьировании концентрации сорбата, при этом особое внимание уделялось контролю изменений параметров реакционной среды раствора билирубина, что позволило более детально оценить динамику связывания и выявить особенности взаимодействия компонентов. В таблице 2 приводятся исходные данные о сорбции билирубина металлокомплексами пектиновых полисахаридов корзинки подсолнечника из раствора. Следует обратить особое внимание на изменение pH-раствора билирубина после сорбции (табл. 2). Видно, что pH-раствора билирубина после сорбции сильно изменяется, это объясняет, что сорбция билирубина образцами пектиновых полисахаридов происходит по химическому типу, изменение pH-раствора также свидетельствует об образовании катионов водорода в процессе сорбции, хотя изменение реакционной среды по непонятным причинам происходит хаотично.

Таблица 2. Сорбция билирубина металлокомплексами пектиновых полисахаридов корзинки подсолнечника из плазмы крови

№	Образцы	$m_{(обр.)}$, г	$pH_{p-ра}$ NaOH	$pH_{p-ра}$ Бил. исх.	$pH_{p-ра}$ Бил. рав.	$C_{(бил.)}$ рав., мкмоль/л
Соотношение $V_{p-ра}$ бил. и $m_{сорб.} = 100 \text{ мл/г}$ // $C_{(Бил.)} = 512,1 \text{ мкмоль/л}$						
1	МГКП	0,10005	12,06	11,98	10,22	172,1
2	CaМГ	0,1004	12,06	11,98	11,11	136
3	FeМГ	0,1002	12,06	11,98	8,18	64,9
4	ZnМГ	0,1003	12,06	11,98	8,71	26
Соотношение $V_{p-ра}$ бил. и $m_{сорб.} = 100 \text{ мл/г}$ // $C_{(Бил.)} = 316,3 \text{ мкмоль/л}$						
1	МГКП	0,1005	12,01	11,96	9,98	90,8
2	CaМГ	0,1002	12,01	11,96	10,76	53,4
3	FeМГ	0,10035	12,01	11,96	8,41	41,3
4	ZnМГ	0,10045	12,01	11,96	8,63	4,96
Соотношение $V_{p-ра}$ бил. и $m_{сорб.} = 100 \text{ мл/г}$ // $C_{(Бил.)} = 267,8 \text{ мкмоль/л}$						
1	МГКП	0,1002	11,90	11,86	9,83	124,7
2	CaМГ	0,1005	11,90	11,86	10,26	64,2
3	FeМГ	0,1	11,90	11,86	8,61	88,9
4	ZnМГ	0,10045	11,90	11,86	8,52	9,19

В качестве сорбентов для удаления билирубина из модельных растворов были применены как исходные микрогели на основе пектиновых полисахаридов, так и их металлокомплексы, образованные при взаимодействии с катионами цинка (Zn^{2+}), железа (Fe^{2+}) и кальция (Ca^{2+}), что позволило оценить влияние природы металла на сорбционную активность системы. На рисунке 3 приведена изотерма сорбции билирубина микрогелями и их металлокомплексами, созданными на основе пектиновых полисахаридов, где отчётливо прослеживается различие в характере связывания пигмента, отражающее особенности взаимодействия билирубина с полимерными матрицами, модифицированными различными катионами.

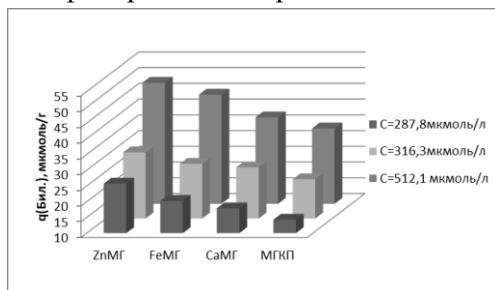


Рис. 3. Изотерма сорбции билирубина микрогелями и их комплексов на основе пектиновых полисахаридов.

Из данных рисунка 3 видно, что с ростом концентрации билирубина в растворе увеличивается сорбционная ёмкость образцов

пектиновых полисахаридов. Сорбция полисахаридами билирубина на примере ZnМГ увеличивается от 25,74 мкмоль/г при концентрации 287,8

мкмоль/л до 48,46 мкмоль/г при концентрации 512,1 мкмоль/л. Данная зависимость также наблюдается для остальных образцов пектиновых полисахаридов. Также видно, что сорбция билирубина пектиновыми полисахаридами напрямую зависит от природы центрального атома металла в комплексе, это, скорее всего, зависит от способности катиона металла к образованию координации другими молекулами.

Сорбционная способность металлокомплексов пектиновых полисахаридов в ряду $MГ КП \rightarrow CaMГ \rightarrow FeMГ \rightarrow ZnMГ$ увеличивается, то есть в ряду металлокомплексов пектиновых полисахаридов наблюдается последовательное увеличение сорбционной способности: от исходного микрогеля КП к кальциевому комплексу, далее к железосодержащему образцу и, наконец, к цинковому микрогелю, демонстрирующему наибольшую эффективность связывания билирубина. Механизм взаимодействия может реализовываться через участие катионов металлов, которые образуют мостики между карбоксильными группами билирубина и функциональными центрами пектиновых полисахаридов (рис. 4).

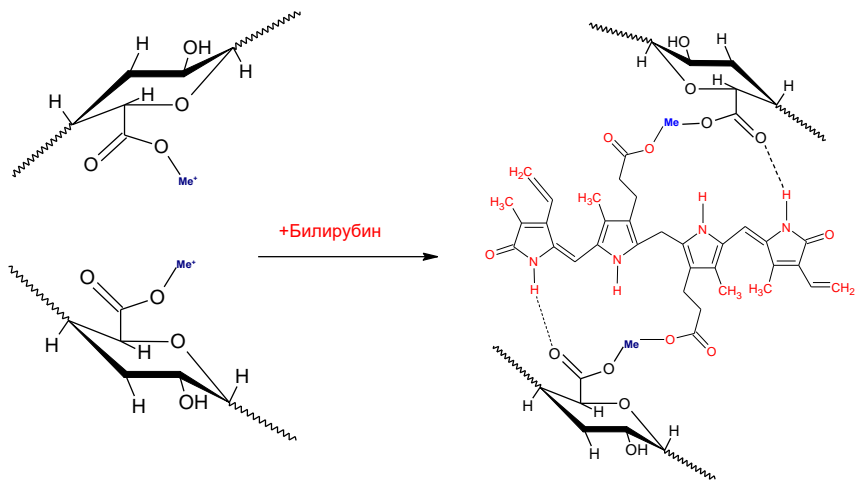


Рис. 4. Схема образования комплекса пектиновых полисахаридов и билирубина.

Экспериментальные данные подтверждают данное предположение: сорбционная способность металлокомплексов существенно возрастает в зависимости от природы металла, и особенно заметно это проявляется в случае цинкового микрогеля, который

связывает билирубин почти в два раза эффективнее, чем исходный микрогель КП, что подчёркивает роль Zn^{2+} в усилении сорбционного процесса.

Следует учитывать, что сорбционные процессы между билирубином и пектиновыми полисахаридами не ограничиваются исключительно ионным взаимодействием; при снижении уровня взаимного электростатического отталкивания начинают активно проявляться дополнительные механизмы - гидрофобные эффекты и водородные связи, которые вносят значительный вклад в общую сорбционную ёмкость системы.

На рисунке 5 представлено снижение концентрации билирубина металлокомплексами пектиновых полисахаридов из раствора. Видно, что снижение концентрации билирубина пектиновыми полисахаридами в зависимости от природы катионов металлов сильно отличается, так например, при прочих равных условиях образец ZnМГ (94,92%) снижает уровни билирубина почти на 30% больше, чем исходный МГ КП (66,34%), на 20 и 10% больше, чем CaМГ (73,44%) и FeМГ (87,33%) соответственно.

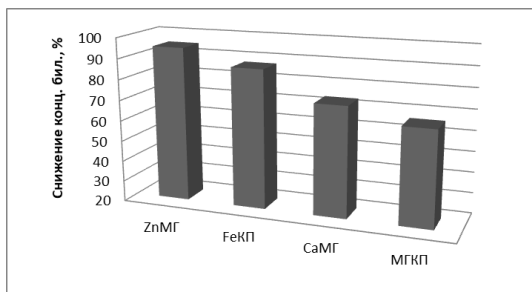


Рис. 5. Снижение концентрации билирубина металлокомплексами пектиновых полисахаридов из раствора, $C_{(бил.)} = 512,1$ мкмоль/л.

В таблице 2 представлены результаты проведённых экспериментов

по изучению сорбции билирубина пектиновыми полисахаридами, где в качестве объекта исследования использовался образец цинкового микрогеля (ZnМГ) при различных концентрациях сорбата, что позволило выявить особенности его сорбционной активности.

Полученные данные демонстрируют, что ZnМГ во всех исследованных условиях обеспечивает практически полное снижение уровня билирубина, достигая показателя около 97%, что свидетельствует о высокой эффективности данного металлокомплекса в связывании пигмента. При дальнейшем увеличении концентрации сорбата наблюдается лишь незначительное уменьшение сорбционной способности, и уровень снижения билирубина составляет примерно 93%, что подтверждает устойчивость сорбционного процесса и сохранение высокой эффективности даже при изменении условий среды.

Таблица 3. Сорбция билирубина пектиновыми полисахаридами из раствора (образец ZnМГ) при разных концентрациях (соотношение $V_{p-ра}$ бил. и $m_{сорб.} = 100$ мл/г)

№	m(обр.), г	C(бил.) исх., мкмоль/л	C(бил.) рав., мкмоль/л	q(бил.), мкмоль/г	Снижение кон. бил., %	1/C, л/мкмоль	1/q, г/мкмоль
1	0,1002	186	5,66	17,99	96,95	0,005	0,0556
2	0,10035	203,7	6,47	19,65	96,82	0,005	0,0509
3	0,1001	265,4	11,9	25,32	95,51	0,004	0,0395
4	0,10005	343,7	12,1	33,14	96,47	0,003	0,0302
5	0,10015	463,8	14,9	44,82	96,78	0,002	0,0223
6	0,10005	497,8	28,2	46,93	94,33	0,002	0,0213
7	0,1003	512,1	28,6	48,20	94,41	0,002	0,0207
8	0,1004	541,7	33	50,66	93,90	0,0018	0,0194
9	0,10035	572,4	37,7	53,28	93,41	0,002	0,0188

Из данных таблицы 3 построен график зависимости сорбционной ёмкости пектиновых полисахаридов (образец ZnМГ) от исходной концентрации (рис. 6). В графике на рисунке 6 показана изотерма сорбции билирубина, построенная для образца цинкового микрогеля (ZnМГ) в зависимости от исходной концентрации сорбата, что позволяет проследить характер взаимодействия пигмента с полимерной матрицей. Анализ полученных данных демонстрирует, что при увеличении содержания билирубина в растворе сорбционная ёмкость пектиновых полисахаридов возрастает практически линейно, отражая прямую зависимость между количеством сорбата и степенью связывания.

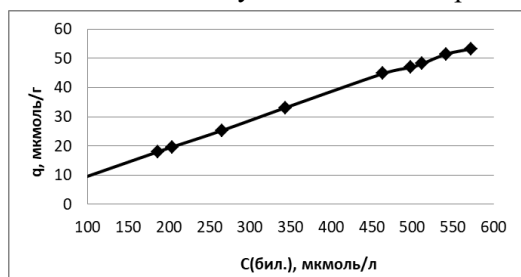


Рис. 6. Изотерма сорбции билирубина в зависимости от его исходной концентрации (образец ZnМГ).

Как показано на рисунке 7, данная зависимость описывается корреляционным уравнением прямой линии. Значение сорбции билирубина

пектиновыми полисахаридами колеблется от $q=17,99$ мкмоль/г при концентрации $C=186$ мкмоль/л до $q=53,28$ мкмоль/г при $C=572,4$ мкмоль/л.

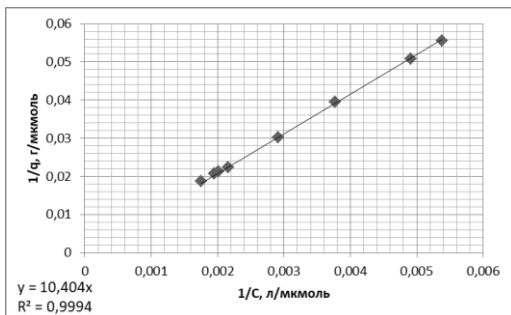


Рис. 7. Корреляция с уравнением прямой линии (образец ZnMG).

Соответствующие экспериментальные данные хорошо коррелируются с уравнением прямой линии ($R^2=0,9994$) (рис. 7), с максимальным значением сорбции $q_{m(бил.)}=53,28$

мкмоль/г. Наблюдаемая тенденция является важной с точки зрения понимания механизма сорбционных процессов.

Процессы сорбции в условиях статического режима как правило проводили с продолжительностью до 2 часов, для достижения равновесной сорбции. В данной работе приведена сорбция билирубина пектиновыми полисахаридами, для образца ZnMG в зависимости от продолжительности времени в интервале от 10 до 70 мин при концентрации сорбата 541,7 мкмоль/л. В графике 8 показана кинетика сорбции билирубина пектиновыми полисахаридами, где объектом исследования выступает образец цинкового микрогеля (ZnMG), что позволяет проследить динамику связывания пигмента во времени.

Из анализа представленных данных становится очевидным, что процесс сорбции билирубина протекает наиболее интенсивно в первые десять минут эксперимента, когда скорость взаимодействия достигает максимальных значений и формируется устойчивый комплекс.



Рис. 8. Кинетика сорбции билирубина пектиновыми полисахаридами, образец ZnMG; $C_{(бил.)} = 541,7$ мкмоль/л.

При этом образец ZnMG способен связывать более 50 мкмоль билирубина, что составляет значительную часть от максимально возможного количества сорбата, и подтверждает

высокую эффективность данного металлокомплекса в условиях ограниченного времени реакции.

Таким образом, результаты исследования демонстрируют, что цинковый микрогель обладает не только высокой сорбционной

ёмкостью, но и быстрым кинетическим откликом, что делает его перспективным материалом для практического применения в биотехнологии и медицинских системах очистки биологических жидкостей.

ВЫВОДЫ

1. Проведён анализ гидролиз-экстракции протопектина из корзинок подсолнечника в статических условиях, учитывая влияние длительности реакции гидролиза.

2. Определены значения выхода и моносахаридного состава компонентов распада протопектина – микрогеля, пектиновых веществ и олигосахаридов. Показано, что основной продукт распада протопектина корзинки подсолнечника является МГ, его выход во всех опытах превышает более 20% от массы сырья. При гидролизе-экстракции с продолжительностью 15 мин выход МГ максимален и достигает выше 27%, затем последовательно уменьшается до 24,63%.

3. Изучены сорбционные свойства пектиновых полисахаридов на основе реакции ионного обмена между водородом карбоксильной группы полимера и ионами металлов, в частности, ионами меди и уранил-ионами в статическом и динамическом режимах. Установлено, что на сорбционные свойства пектиновых полисахаридов напрямую влияет концентрация сорбата, с ростом которого увеличивается сорбционная ёмкость полимера. Сорбция ионов меди пектиновыми полисахаридами варьирует в пределах от $q = 4,54$ мэк/г при концентрации $C = 0,425$ мэк/мл до $q = 6,54$ мэк/г при $C = 0,822$ мэк/мл.

4. Выполнен комплекс исследований факторов, влияющих на сорбционные характеристики пектиновых полисахаридов корзинки подсолнечника, включая pH среды, содержание ионов металлов, условия проведения процесса, тип сорбента и природу катионов. Полученные данные демонстрируют значения сорбции по отношению к ионам меди в статическом и динамическом режимах для образцов микрогеля корзинки подсолнечника в сухом и предварительно набухшем состоянии, где показатели (q_m) составили 4,75, 5,21, 5,26 и 6,29 мэк/г. Определены параметры максимальной сорбционной ёмкости (q_m), кажущейся константы адсорбционного равновесия (K_θ) и изменения изобарного потенциала ($\Delta G = -RTLn(K_\theta)$) в реакции ионного обмена.

5. В условиях лабораторных и клинических экспериментов, включая исследования *in vitro* и *ex vivo*, были изучены комплексобразующие характеристики пектиновых полисахаридов

корзинок подсолнечника по отношению к билирубину, учитывая влияние исходной концентрации билирубина, разновидности используемого пектина и тип катионов металлов, входящих в состав полимерной структуры. Показано, что сорбция билирубина микрогелями корзинки подсолнечника значительно превышает сорбцию этого компонента пектинами персика и яблока. При прочих равных условиях максимальная сорбционная ёмкость микрогелей больше, чем ПВ.

6. Определены роли ионов металлов в составе пектиновых полисахаридов на формирование комплексов пектиновых полисахаридов с билирубином. Установлено, что сорбционная способность металлокомплексов пектиновых полисахаридов в ряду $MГ \text{ КП} \rightarrow CaMГ \rightarrow FeMГ \rightarrow ZnMГ$ увеличивается. Снижение концентрации билирубина пектиновыми полисахаридами в зависимости от природы катионов металлов сильно отличается, так например, при прочих равных условиях образец $ZnMГ$ (94,92%) снижает уровни билирубина почти на 30% больше, чем исходный $MГ \text{ КП}$ (66,34%), на 20 и 10% больше чем $CaMГ$ (73,44%) и $FeMГ$ (87,33%), соответственно.

7. Исследование сорбционных способностей микрогеля на основе пектиновых полисахаридов, в присутствии ионов двухвалентных металлов по отношению к билирубину привело к созданию новых селективных сорбентов высокой сорбционной эффективностью к эндогенным токсинам.

Рекомендации по практическому использованию результатов

Пектиновые полисахариды и микрогель на их основе как природный полимерный сорбент, можно использовать для очистки проточных и сточных вод от тяжёлых металлов.

Предлагаемый нами сорбент на основе пектиновых гидрогелей и их комплексов с ионами различных металлов, несомненно, может служить в качестве препаратов, способствующих удалению токсических веществ из организма, в частности, билирубина.

Полученные результаты будут рекомендованы для использования в Научно-исследовательском институте гастроэнтерологии Республики Таджикистан и инфекционной больницы МЗ Республики Таджикистан.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ

Статьи, опубликованные в научных журналах,

рекомендованных ВАК Минобрнауки Российской Федерации

1. Мирзоева Р. С. Сорбция ионов металлов пектиновыми гидрогелями / Р.С. Мирзоева, Д.С. Мухидинов, Х.Х. Авлоев, Д.Х. Халиков // Известия АН РТаджикистан. Отделение физико-математических, химических, геологических и технических наук, –2020, №4(149), С. 68-74.
2. Халиков Д.Х. Ионообменные равновесия в системе пектиновых гидрогелей и ионов меди. / Д.Х. Халиков, Д.С. Мухидинов, Р.С. Саидова, Х.Х. Авлоев // Доклады Академии наук Республики Таджикистан, –2020, Т. 63, № 11-12, С. 732-740.
3. Мухидинов Д.С. Сорбция ионов урана природными сорбентами на основе пектиновых полисахаридов / Д.С. Мухидинов, М.Д. Бобоёров, Халиков Д.Х. // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета, –2023, Т. XIII, №1, С. 79-81.
4. Халиков Д.Х. Сравнительные изучения кислотной гидролиз-экстракции протопектинов корзинки подсолнечника и свекловичного жома / Д.Х. Халиков, Х.К. Махкамов, С. Халикова, Д.С. Мухидинов, Х.Х. Авлоев // Доклады Национальной академии наук Таджикистана, – 2023, Т. 66, № 9-10, С. 588-594.
5. Мухидинов Д.С. Определение сорбционных центров пектиновых полисахаридов методом ИК–спектроскопии // Д.С. Мухидинов, С. Халикова, Д.Х. Халиков, // Доклады Национальной академии наук Таджикистана, –2024, Т. 67, № 1-2, С. 81-87.
6. Мухидинов Д.С. Сорбция билирубина пектиновыми полисахаридами из раствора и плазмы крови / Д.С. Мухидинов, Д.Х. Халиков // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1. Естественные и технические науки, –2025, №2, С. 113-117.
7. Мухидинов Д.С. Сорбционные активности пектиновых полисахаридов в отношении билирубина / Д.С. Мухидинов, С. Халикова, Д.Х. Халиков // Доклады национальной академии наук Таджикистана 2025, том 68, №5. С. 478-483.
8. Мухидинов Д.С. Комплексообразующие свойства пектиновых полисахаридов с ионами меди в статическом режиме / Д.С. Мухидинов, С. Халикова, Д.Х. Халиков // Доклады национальной академии наук Таджикистана 2026, том 69, №1-2, С. 85-89.

Публикации в материалах Международных и Республиканских конференций

9. Бободжонова Г.Н. О сорбционной активности пектиновых полисахаридов по отношению к билирубину / Г.Н. Бободжонова, Д.С. Мухиддинов, С. Халикова, Р.М. Горшкова, Д.Х. Халиков // Материалы Международной научно-практической конференции «Перспективы использования материалов устойчивых к коррозии в промышленности Республики Таджикистан», Душанбе – 2018, С. 197-200.
10. Бободжонова Г.Н. Действия рН и фонового электролита на выход мономерный состав пектиновых полисахаридов в условиях динамического режима / Г.Н. Бободжонова, Д.С. Мухиддинов, С. Халикова, Д.Х. Халиков // Материалы Узбекско-Казахского симпозиума «Современные проблемы науки о полимерах» Ташкент – 2018, С. 76-79.
11. Давлатова Г.Х. Сорбция билирубина пектиновыми полисахаридами из плазмы крови в опытах *in vitro* / Г.Х. Давлатова, Д.С. Мухиддинов, Г.Н. Бободжонова, Д.Х. Халиков // XV Нумановские чтения «Современное состояние химической науки и использование ее достижений в народном хозяйстве Республики Таджикистан», Душанбе – 2019, С. 120-121.
12. Мирзоева Р.С. Энергетические составляющие ионного обмена в системе пектиновых гидрогелей с ионами меди / Р.С. Мирзоева, Д.С. Мухиддинов, Г.Н. Бободжонова, Д.Х. Халиков // XV Нумановские чтения «Современное состояние химической науки и использование ее достижений в народном хозяйстве Республики Таджикистан», Душанбе – 2019, С. 126-127.
13. Мухиддинов Д.С. О сорбционной активности пектиновых полисахаридов по отношению к билирубину / Д.С. Мухиддинов, Г.Х. Давлатова, Г.Н. Бободжонова, Д.Х. Халиков // XV Нумановские чтения «Современное состояние химической науки и использование ее достижений в народном хозяйстве Республики Таджикистан», Душанбе – 2019, С. 128-129.
14. Саидова Р.С. Изотерма сорбции ионов цинка и кобальта пектиновыми гидрогелями корзинки подсолнечника / Р.С. Саидова, Д.С. Мухиддинов, М.Д. Халикова, Д.Х. Халиков // Материалы Республиканской научно - практической конференции «Инновационное развитие науки» с участием международных организации, Душанбе – 2020, С. 149-151.
15. Бабаджанова Г.Н. Воздействия параметров гидролиз-экстракции корзинки подсолнечника на водопоглощающие способности пектиновых гидрогелей / Г.Н. Бабаджанова, Д.С. Мухиддинов, С. Халикова, Р.М.

Горшкова, Д.Х. Халиков // Сборник тезисов Восьмой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ – Полимеры-2020», Москва, – 09-13 ноября 2020, С. 350.

16. Халиков Д.Х. Сорбция ионов кальция, меди и билирубина пектиновыми гидрогелями / Д.Х. Халиков, Р.С. Мирзоева, Д.С. Мухидинов, Х.Х. Авлоев // Сборник тезисов Восьмой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ – Полимеры-2020», Москва, – 09-13 ноября 2020, С. 495.

17. Саидова Р.С. Изотермы сорбции ионов двухвалентных металлов пектиновыми полисахаридами / Р.С. Саидова, Д.С. Мухидинов, С. Халикова, Д.Х. Халиков // Вестник педагогического университета. Издание Таджикского государственного педагогического университета имени Садриддина Айни, – 2021, № 1(10-11), С. 271 – 277.

18. Мухидинов Д.С. Сорбция ионов меди пектиновыми гидрогелями в динамическом режиме / Д.С. Мухидинов, Р.С. Саидова, С. Халикова, Д.Х. Халиков // XVI Нумановские чтения «Достижение химической науки за 30 лет государственной независимости Республики Таджикистан», Душанбе – 2021, С. 128-131.

19. Мухидинов Д.С. Сорбция ионов меди пектиновыми гидрогелями в динамике внешнего раствора / Д.С. Мухидинов, Р.С. Саидова, С. Халикова, Д.Х. Халиков // Материалы V Международной научной конференции «Вопросы физической и координационной химии», Душанбе – 2021. С. 99-104.

20. Мухидинов Д.С. Влияние концентрации ионов меди на сорбционные свойства пектиновых полисахаридов / Д.С. Мухидинов, В.А. Дегтярев, С. Халикова, Х.К. Махкамов, Д.Х. Халиков // Международный научный журнал «Молодой учёный», – 2022, №23 (418) С. 1-3.

21. Мухидинов Д.С. Извлечение ионов меди из комплексов / Д.С. Мухидинов, С. Халикова, Х.К. Махкамов, Д.Х. Халиков // XVI Нумановские чтения «Результаты инновационных исследований в области химических и технических наук в XXI веке», Душанбе – 2022, С. 241-243.

22. Мухидинов Д.С. Извлечение ионов урана из шахтных вод пектиновыми полисахаридами в условиях динамического режима / Д.С. Мухидинов, Д.Х. Халиков // Материалы Международной научно-практической конференции «Фундаментальные и практические аспекты функциональных полимеров», Тошкент – 2023, С. 511-513.

23. Махкамов Х.К. Продукты распада протопектина свекловичного жома / Х.К. Махкамов, Д.С. Мухидинов, С. Халикова, Д.Х. Халиков //

Материалы Международной научно-практической конференции «Фундаментальные и практические аспекты функциональных полимеров», Ташкент – 2023, С. 514-516.

24. Халиков Д.Х. Сравнительное изучение кислотной гидролиз-экстракции протопектина корзинки подсолнечника / Д.Х. Халиков, Х.К. Махкамов, С. Халикова, **Д.С. Мухиддинов**, Х.Х. Авлоев // XVIII Нумановские чтения «Развитие современной химии и её теоретические и практические аспекты», Душанбе — 2023, С. 162-165.

Мухиддинов Д.С. Роль ионов кальция в процессы сорбции билирубина из плазмы крови / Д.С. Мухиддинов, Д.Х. Халиков // XIX Нумановские чтения «Развитие фундаментальной и прикладной химии и её вклад в индустриализацию страны», Душанбе – 2024, С. 252-255.

25. **Мухиддинов Д.С.** Влияние продолжительности гидролиза-экстракции на выход конечного продукта распада протопектина корзинки подсолнечника / Д.С. Мухиддинов, Б.С. Ёрова, В.А. Дегтярёв, С. Халикова, Д.Х. Халиков // XIX Нумановские чтения «Развитие фундаментальной и прикладной химии и её вклад в индустриализацию страны», Душанбе – 2024, С. 250-252.

26. **Мухиддинов Д.С.** Сорбционные центры пектиновых полисахаридов в отношении ионов металлов / Д.С. Мухиддинов, С. Халикова, Д.Х. Халиков // Материалы Международной научно-практической конференции «Реализация стратегии развития точных и математических наук на 2020-2040 годы и государственной целевой программы развития математических, точных и естественных наук на 2021-2025 годы», Худжанд – 2025, С. 495-500.

27. **Мухиддинов Д.С.** Сорбционные свойства пектиновых полисахаридов в отношении билирубина / Д.С. Мухиддинов, С. Халикова, Д.Х. Халиков. // Материалы Международной научно-практической конференции «Роль естественно-математических и точных наук в развитии инновационных технологий и цифровой экономики», Дангара – 2025, С. 356-362.

28. **Мухиддинов Д.С.** Сорбция билирубина металлокомплексами пектиновых полисахаридов корзинки подсолнечника / Д.С. Мухиддинов, Д.Х. Халиков, Мухиддин З.К. // Международная научная конференция «Современные проблемы физики конденсированного состояния» Душанбе–2026, С. 230-233.

29. **Мухиддинов Д. С.** Способ извлечение урана из шахтных вод / Мухиддинов Д.С., Халиков Д.Х. и др. // Патент №ТJ 1223, Душанбе-2021.

Сдано в печать 27.04.2026 г.
Подписано в печать 29.04.2026.
Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная.
Печать офсетная. Тираж 100 экз.
Отпечатано в типографии
ООО «Сармад-Компания»
г. Душанбе, ул. Лахути 6, 1 проезд