

**ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ  
ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ  
DSc.03/30.12.2019.Т.04.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

---

**ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ**

**МАТКАРИМОВА НИГОРА САГДУЛЛАЕВНА**

**ЮҚОРИ ЁҒ КИСЛОТАЛАРИНИНГ ҲОСИЛАЛАРИНИ  
ОЛИШ ТЕХНОЛОГИЯСИ**

**02.00.14 - Органик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси**

**ТЕХНИКА ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)  
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

**Тошкент - 2022**

**Фалсафа доктори(PhD) диссертацияси автореферати мундарижаси**  
**Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)**  
**Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD)**

<b>Маткаримова Нигора Сагдуллаевна</b> Юқори ёғ кислоталарининг ҳосилаларини олиш технологияси .....	3
<b>Маткаримова Нигора Сагдуллаевна</b> Технология получения производных высших жирных кислот .....	21
<b>Nigora Matkarimova</b> Technology for obtaining derivatives of higher fatty acids .....	39
<b>Эълон қилинган ишлар рўйхати</b> Список опубликованных работ List of published works .....	42

**ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ  
ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ  
DSc.03/30.12.2019.Т.04.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

---

**ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ**

**МАТКАРИМОВА НИГОРА САГДУЛЛАЕВНА**

**ЮҚОРИ ЁҒ КИСЛОТАЛАРИНИНГ ҲОСИЛАЛАРИНИ  
ОЛИШ ТЕХНОЛОГИЯСИ**

**02.00.14 - Органик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси**

**ТЕХНИКА ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)  
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

**Тошкент - 2022**

**Техника фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2019.4.PhD/T1402 рақам билан рўйхатга олинган.**

Диссертация Тошкент кимё-технология институтида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифасида (tkti.uz) ва «ZiyoNet» ахборот таълим порталига (www.ziyo.net.uz) жойлаштирилган.

**Илмий раҳбар:**

**Максумова Ойтура Ситдиковна**  
кимё фанлари доктори, профессор

**Расмий оппонентлар:**

**Қодиров Тўлқин Жумаевич**  
техника фанлари доктори, профессор  
**Каримов Рихсивой Қўчқорович**  
техника фанлар номзоди, профессор

**Етакчи ташкилот:**

**Ислом Каримов номли Тошкент давлат техника университети**

Диссертация ҳимояси Тошкент кимё-технология институти ҳузуридаги DSc.03/30.12.2019.T.04.01 рақамли Илмий кенгашининг 2022 йил «\_\_\_» \_\_\_\_\_ соат \_\_\_\_\_ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100011, Тошкент шаҳар Шайхонтоҳур тумани, А.Навоий кўч. 32. Тел.: (99871) 244-79-20, факс: (99871)244-79-17, e-mail: tkti\_info@edu.uz.)

Диссертация билан Тошкент кимё-технология институти Ахборот ресурс марказида танишиш мумкин (\_\_\_ рақами билан рўйхатга олинган). (Манзил: 100011, Тошкент шаҳар Шайхонтоҳур тумани, А.Навоий кўч. 32. Тел.: (99871)244-79-20).

Диссертация автореферати йил 2022 йил «\_\_\_» \_\_\_\_\_ куни тарқатилган.  
(2022 йил «\_\_\_» \_\_\_\_\_ даги №\_\_\_ рақамли реестр баённомаси).

**С.М.Туробжонов**

Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш раиси, т.ф.д., профессор

**Х.И. Кадиров**

Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш котиби, т.ф.д., профессор

**Г. Рахмонбердиев**

Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш қошидаги илмий семинар раиси, к.ф.д., профессор

## **КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)**

**Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати.** Бугунги кунда дунёда табиий ва экологик тоза хомашё - ўсимлик мойлари асосида олинувчи ёғ кислоталари қишлоқ хўжалиги, тиббиёт, фармацевтика, резина саноати, ҳамда органик синтезда юқори реакцион қобилиятли функционал фаол бирикмалар, турли хил препаратлар ишлаб чиқаришда қўлланилмоқда. Шу сабабли, эркин ёғ кислоталарини ажратиш, уларнинг турли ҳосилаларни синтез қилиш орқали, тиббиёт ва косметология саноатида эҳтиёж юқори бўлган биологик фаол композицион геллар олиш, ювиш воситалари учун тўлиқ биопарчаланувчи сирт фаол моддалар ишлаб чиқаришга алоҳида эътибор қаратилмоқда.

Жаҳонда эркин ёғ кислоталарининг янги ҳосилаларини яратиш бўйича қатор илмий изланишлар олиб борилмоқда. Бу борада ўсимлик мойлари таркибидан эркин ёғ кислоталарини ажратишнинг инновацион усулларини ишлаб чиқиш, олеин кислотанинг сулфатланган амид тузларини синтез қилиш, уларнинг физик-кимёвий хоссалари ва таркибий хусусиятларини тадқиқ қилиш, косметология ва тиббиётда биологик фаол моддалар сифатида қўллаш орқали микробиологик тоза композицион геллар, шунингдек маиший техникада ювиш воситалари учун сирт фаол моддалар олиш технологияларини ишлаб чиқиш ва синовдан ўтказишга алоҳида эътибор берилмоқда.

Республикамизда сўнгги йилларда маҳаллий хомашёлар асосида эркин ёғ кислоталарини олиш, улардан янги ҳосилалар синтез қилиш орқали кимё, тиббиёт, косметология саноатини биологик ва сирт фаол моддалар билан таъминлаш мақсадида технологик жараёнларни такомиллаштириш, ишлаб чиқарилаётган маҳсулот сифати ва миқдорини ошириш бўйича муайян илмий ва амалий натижаларга эришилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантиришнинг бешта устувор йўналиши бўйича Ҳаракатлар стратегиясида «маҳаллий хомашё ва иккиламчи ресурслардан импорт ўрнини босувчи маҳсулотлар олиш технологияларини яратиш»<sup>1</sup> бўйича муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада олеин кислота, лицитин ва пиперидин асосида композицион сулфатланган амид тузларининг аввалдан белгиланган хоссаларга эга ҳосилаларини ишлаб чиқариш технологиясини яратишга йўналтирилган илмий-тадқиқотлар муҳим аҳамиятга эга.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сонли «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги, 2018 йил 25 октябрдаги ПҚ-3983-сонли «Ўзбекистон Республикасида кимё саноатини жадал ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги, 2019 йил 3 апрелдаги ПҚ-4265-сонли «Кимё саноатини янада ислоҳ қилиш ва унинг инвестициявий жозибадорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги ва 2017 йил 6 апрелдаги ПФ-4891-сонли «Товарлар (ишлар, хизматлар) ҳажми ва таркибини танқидий таҳлил қилиш, импорт ўрнини босадиган ишлаб чиқаришни маҳаллийлаштиришни чуқурлаштириш

---

<sup>1</sup>Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7-февралдаги «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги ПФ-4947-сон фармони

тўғрисида»ги фармонлари ва қарорлари, ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

**Тадқиқотларнинг республика фан ва техника тараққиётининг устувор йўналишларига мувофиқлиги.** Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. «Кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

**Муаммони ўрганилганлик даражаси.** Ўсимлик мойлари таркибидан эркин ёғ кислоталарни ажратиш, олеин кислота сульфатланган амид тузларини синтез қилиш, микробиологик тоза композицион геллар олиш технологиясини ишлаб чиқиш бўйича Z.V. Piter Ekhard, D.A. Martin, A. J. Bernard, G.U. Eimpiero, S.A. Gardano, Xaynts Ernst, T.A. Lobaeva, S. L. Xoakin, F. E. Martines, G.R. Mancigno, I. M. Titian, Jo-Xuon Seo, Н.Д. Белкина, И.А. Пермякова, Д.Г. Кнорре, А.М. Иванов, Т.А. Ткачева, В. Н. Мезенцева, И.Т. Исмоилов, Н.М. Мурашова, Н.П. Климова, А.В. Губанов, Ю.М. Постолов, С.А. Эфанов, Н. А.Тупкало, Н.Ф. Лешченко, А.М. Рахматуллин, Н.Ф. Василев, академик А.И. Глушенкова, А.А. Абдурахимов, А.Б. Абдикамалов, А.Ф. Шарипов, Г.Н. Ортиқов, О.М. Сеитназарова, Б.М. Исмаилова, Т.Ж. Қодиров, О.С. Максумова ва бошқалар илмий-тадқиқот ишларини олиб боришган.

Улар томонидан эркин ёғ кислоталарини ажратиш технологияларини яратиш, таркибида юқори карбон кислота ҳосилалари сақлаган биологик фаол препаратлар, сирт фаол моддалар синтез қилиш жараёнлари назарияларини асослаш, юқори реакцион қобилиятли функционал фаол бирикмалар олиш билан бирга, қўлланиш соҳаларини кенгайтириш ва технологияларини такомиллаштириш тавсия этилган.

Шу билан бирга ўсимлик мойларидан юқори ёғ кислоталарни ажратишнинг такомиллашган усулларини яратиш, олеин кислота, лицитин ва пиперидин асосида сульфатланган амид тузли ҳосилаларини синтез қилиш, уларни биологик фаол моддалар сифатида қўллаш, косметологияда микробиологик тоза композицион геллар ва сирт фаол воситалар ишлаб чиқиш устида тадқиқотлар олиб борилмоқда.

**Тадқиқотнинг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги.** Диссертация тадқиқоти Тошкент кимё-технология институти илмий-тадқиқот ишлари режасининг А-12-75 «Терига ишлов бериш учун биологик фаол моддаларни яратиш» (2015-2017 йй.) фундаментал лойиҳаси доирасида амалга оширилган.

**Тадқиқотнинг мақсади** ўсимлик мойлари таркибидан эркин ёғ кислоталар, хусусан олеин кислотани ажратиш ва унинг ҳосилаларини олиш технологиясини ишлаб чиқишдан иборат.

**Тадқиқотнинг вазифалари:**

кунгабоқар мойи таркибига кирувчи юқори ёғ кислоталари аралашмасидан олеин кислотани ажратиш шароитларини тадқиқ қилиш;

олеин кислота ва пиперидин асосида тўртламчи туз олиш жараёнларини ўрганиш;

синтез қилинган тўртламчи тузнинг тузилиши ва физик - кимёвий хоссаларини аниқлаш;

олинган тўртламчи тузнинг сирт фаоллик хоссаларини ўрганиш, ювиш воситалари учун сирт фаол модда сифатида синаш;

олеин кислота ва лецитин асосида «ЛОКЕ» композит гел олиш жараёнининг мақбул шароитларини аниқлаш;

олеин кислота ва лецитин асосида синтез қилинган композицион гелнинг микробиологик тозалиги ва микробларга қарши хусусиятларини ўрганиш;

юқори ёғ кислоталари аралашмасидан олеин кислотани ажратиш, унинг асосида сирт фаол модда ва композит гел ишлаб чиқаришнинг бирлаштирилган технологиясини ишлаб чиқиш.

**Тадқиқотнинг объекти** сифатида «UCHQO'RG'ON-YOG'» АЖ кунгабоқар мойи, унинг таркибидан ажратиб олинган олеин кислота, пиперидин, лецитин, сульфат кислота олинган.

**Тадқиқотнинг предмети** кунгабоқар мойи таркибидан ажратиб олинган олеин кислота асосида тўртламчи туз ва композицион гел олиш шароитлари, олинган бирикмаларнинг тузилиши, физик-кимёвий хоссаларини аниқлаш ва технологиясини ишлаб чиқиш ҳисобланади.

**Тадқиқотнинг усуллари.** Диссертация ишида ИҚ-, УБ-, <sup>1</sup>Н ЯМР - спектроскопия, юқори маҳсулдор суюқлик ва ион хроматографияси, энергия дисперсияли рентген люминесценция спектроскопия, шунингдек олинган тажрибавий маълумотларни статистик қайта ишлашнинг аналитик усулларидан фойдаланилган.

**Тадқиқотнинг илмий янгилиги** қуйидагилардан иборат:

кунгабоқар мойидан паст ҳароратда (-12°С) криоскопик усулда эркин олеин кислота ажратиб олинган;

олеин кислотани пиперидин билан амидлаш, сульфат кислота билан сульфатлаш ва аммоний гидроксид, ҳамда диэтанолламин билан тўртламчи туз ҳосил бўлиш жараёнлари мақбул шароитлари аниқланган;

тўртламчи тузнинг ювувчи, юмшатувчи ва эмульгирловчи хусусиятлари Девис усули бўйича гидрофил-липофил баланс сони орқали асосланган;

синтез қилинган тўртламчи тузнинг турли концентрацияларда сирт таранглиги, кўпикланиши ва биопарчаланиши аниқланган, 0,25 % концентрацияда сирт юзани 72 дан 41 Н/м гача камайтириши ва 98 % гача биопарчаланиши исботланган;

гел молекуласи таркибидаги гидрофил ва гидрофоб фазаларнинг қатлам ҳосил қилмай бирикиш жараёнига, лецитиннинг эмулгаторлик таъсири асосланган;

ўсимлик мойлари таркибидан олеин кислотани ажратиш ва унинг ҳосилаларини олиш технологияси яратилган.

**Тадқиқотнинг амалий натижаси** қуйидагиларда ўз аксини топган:

«UCHQO'RG'ON-YOG'» АЖнинг маҳсулоти кунгабоқар мойи таркибидан олеин кислотани ажратишнинг мақбул шароитлари аниқланган;

олеин кислотани амидлаш, сульфатлаш ва аммонолиз тизимида ювиш воситалари учун сирт фаол модда олиш технологияси ишлаб чиқарилган;

олеин кислота ва лецитин асосида микробларга самарали таъсир этувчи «ЛОКЕ» композит гел воситаси олишнинг бирлаштирилган технологияси ишлаб чиқилган.

**Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги** замонавий физик - кимёвий усуллар: ИК-, УБ-спектроскопия, газ-суюклик ва ион хроматографияси, элемент ва аналитик таҳлиллардан, экспериментал маълумотларга статистик ишлов беришда органик синтез жараёнлари замонавий назарияларидан фойдаланилганлиги, назарий ва тажриба тадқиқот натижаларининг ўзаро мутаносиблиги билан изоҳланади.

**Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.** Тадқиқот натижаларини илмий аҳамияти, маҳаллий кунгабоқар мойидан ажратилган олеин кислота, ҳамда пиперидин, сульфат кислота, аммоний гидроксид ва диэтанолламин асосида илк бор сирт фаол тўртламчи тузлар синтези, лецитин билан микробларга самарали таъсир этувчи композит гел олиш жараёнларининг мақбул шароитлари аниқланганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти олеин кислотанинг тўртламчи аммонийли тузлар асосида ювиш воситалари учун сирт фаол модда, медицина ва косметика саноатида яллиғланиш ҳамда вирусли касалликларига қарши антимикроб ҳусусиятларни намоён қилувчи композит гел ишлаб чиқаришда қўллашга ҳизмат қилади.

**Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши.** Юқори ёғ кислоталарини ажратиш, биопарчаланиш кўрсаткичи ва уларнинг ҳосилаларини олиш технологиясини яратиш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

олеин кислотани ажратиш технологияси «Учқўрғон Ёғ-мой» АЖида ишлаб чиқаришга жорий қилинган («UCHQO'RG'ON-YOG'» АЖ 2021 йил 02 декабридаги №413-сон маълумотномаси). Натижада, корхона маҳсулоти ҳисобланган кунгабоқар донини дастлабки қайта ишлашдан олинган юқори ёғ кислоталари таркибидан олеин кислотани ажратиш имконини берган.

кунгабоқар мойидан ажратилган олеин кислотани сулфоамидлаш технологияси «НАҲАТ COSMETICS» МЧЖ ишлаб чиқаришга жорий қилинган («UCHQO'RG'ON-YOG'» АЖ 2021 йил 02 декабридаги №413-сон маълумотномаси). Натижада, импорт ҳисобига сотиб олинувчи «BEFASIL» синтетик таркибли компонентни, табиий ва биопарчаланиш кўрсаткичи юқори бўлган сирт фаол модда билан тўлиқ алмаштириш имконини берган.

кунгабоқар мойидан ажратилган олеин кислота ва лецитин асосида олинган антибактериал «ЛОКЕ» композит гели «AgroKimyo Standart» МЧЖ ишлаб чиқаришга жорий қилинган («UCHQO'RG'ON-YOG'» АЖ 2021 йил 02 декабридаги №413-сон маълумотномаси). Натижада, тиббиётда ташқи қўллаш учун самарали дори восита ишлаб чиқариш имконини берган.

**Тадқиқот натижаларининг апробацияси.** Мазкур тадқиқот натижалари 8 та, шулардан 3 та халқаро ва 5 та республика илмий-амалий анжуманларида муҳокамадан ўтказилган.

**Тадқиқот натижаларнинг эълон қилиниши.** Диссертация мавзуси бўйича жами 16 та илмий ишлар чоп этилган, шулардан Ўзбекистон Республикаси Олий Аттестация комиссиясининг докторлик диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 5 та мақола, улардан 2 таси республика ва 3 таси хорижий журналларда нашр этилган.

**Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми.** Диссертация кириш, учта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловадан иборат. Диссертациянинг ҳажми 129 бетни ташкил этади.

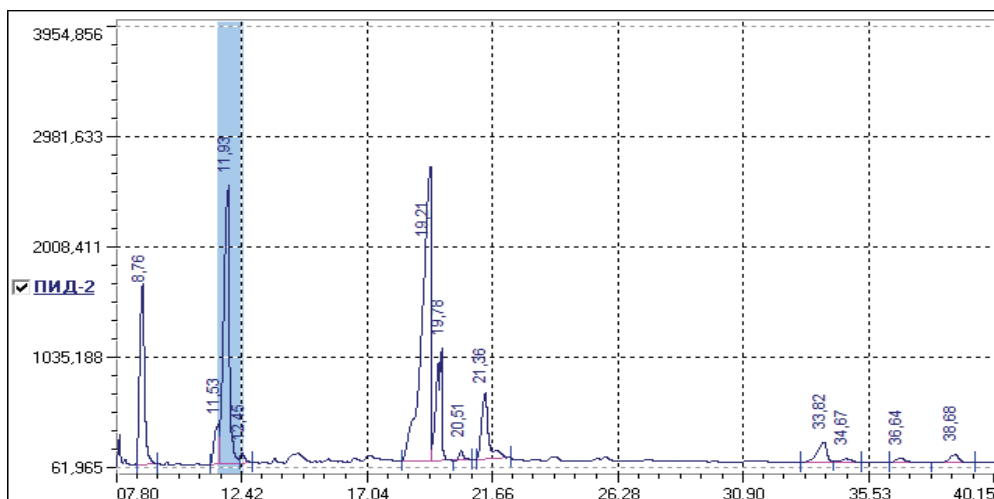
## **ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ**

Диссертация ишининг кириш қисмида тадқиқот мавзусининг долзарблиги ва зарурияти асосланган, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари, объекти ва предмети тавсифланган, Ўзбекистон республикасида фан ва технологияларни ривожлантиришнинг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, илмий янгилиги, олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти очиб берилган, ўтказилган тадқиқотларнинг ишончлилиги, апробация ва натижаларнинг нашр қилиниши, диссертациянинг ҳажми ва тузилиши бўйича маълумотлар баён этилган.

Диссертациянинг **«Юқори ёғ кислоталари ҳосилалари синтези ва қўлланилиш соҳаларининг замонавий ҳолати»** деб номланган адабиётлар шарҳи учта бўлимларда: юқори ёғ кислоталарини ва ҳосилаларини ўрганиш ва ажратиш борасидаги тадқиқотлар, ёғ кислоталари асосидаги сирт фаол моддалар, синтетик ювиш воситаларининг синтез қилиш усуллари, тиббиёт ва косметология саноатида ёғ кислоталари ҳосилаларига бўлган талаб, улардан фойдаланишнинг замонавий ҳолати таҳлил этилган. Кўрилган адабий шарҳлар асосида тадқиқотнинг мақсад ва вазифалари белгиланган.

Диссертациянинг иккинчи бобида **«Изланиш объектлари, олинган моддаларнинг физик-кимёвий хоссаларини тадқиқ қилиш усуллари»** деб номланган иккинчи бобида тадқиқот учун танланган дастлабки реагентлар, ва олинган моддалар таснифи юқори ёғ кислоталари ҳосилаларини синтез қилиш усуллари, кунгабоқар мойидан эркин ёғ кислоталари ва олеин кислотасини ажратиш, олеин кислота ва пиперидин асосида тўртламчи туз ва лецитин асосида (ЛОКЕ) композицион гел олиш ва синтез қилинган моддаларнинг тузилиши ва хоссаларини аниқлашнинг физик кимёвий таҳлил усуллари баён этилган.

Диссертациянинг учинчи **«Юқори ёғ кислоталар ҳосилаларини олиш жараёнлари ва хоссаларини тадқиқ қилиш»** деб номланган боби тадқиқотларнинг асосий қисми ҳисобланади. Унда, юқори ёғ кислоталарининг гидролизи, ёғ кислоталари аралашмасидан олеин кислотани ажратиш ва ажратилган олеин кислота асосида тўртламчи аммонийли туз ва композит гел олиш жараёнлари, маҳсулот унумига турли хил омиллар таъсири шунингдек, синтез қилинган тўртламчи тузни ювиш воситалари олиш учун сирт фаол модда сифатида синаб кўрилганлик натижалари батафсил ёритилиб, муҳокама қилинган ва жараёнлар боришининг муқобил шароитлари тавсия этилган.



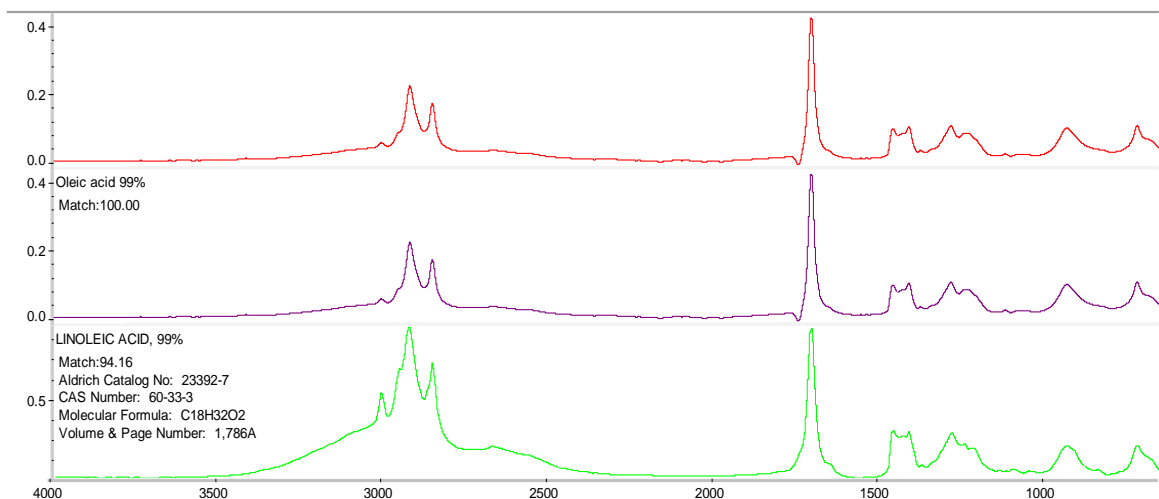
**1-расм. Кунгабоқар мойининг хроматографик тасвири**

Ушбу хроматографик таҳлил ҳам, кунгабоқар мойининг таркибида олеин кислотасининг миқдори кўплигини тасдиқлайди. Олинган таҳлиллардан ва мамлакатимизда кунгабоқарни етиштирилиши, ушбу мой таркибида бошқа кислоталарга нисбатан олеин кислота миқдори кўплигидан келиб чиқиб, кейинги тадқиқот ишлари кунгабоқар мойи таркибидан олеин кислотани эркин ҳолда ажратиш олишга қаратилди. Тадқиқот объекти сифатида «Учкўрғон Ёғ-мой» АЖ ҳомашёси ҳисобланган, кунгабоқар донини дастлабки қайта ишлашдан олинган мой танлаб олинди ва ушбу мой асосида юқори ёғ кислоталари олиш ва уларнинг таркибидан олеин кислотани ажратиш бўйича тажрибалар олиб борилди. Бунда кунгабоқар мойидан олеин кислотасини эркин ҳолда ажратиш жараёни қуйидагича амалга оширилди. Дастлаб, гидролиз орқали совун олинди ва совундан ёғ кислоталари ҳосил қилиниб, ёғ кислоталари аралашмаси таркибидан олеин кислотаси ажратиш олинди. Юқори ёғ кислоталарининг физик-кимёвий хоссаларини таҳлил қилиш натижасида уларни ректификация усулида ажратиш бир мунча мураккаб эканлигини назарда тутган ҳолда тадқиқот ишларини ёғ кислоталар аралашмаси таркибидан олеин кислотани суюқланиш ҳароратига кўра, ажратишга қаратилди. Олеин кислотанинг суюқланиш ҳарорати бошқа ёғ кислоталардан кескин фарқ қилади, бу эса олеин кислотани бошқа ёғ кислоталари таркибидан эркин ҳолда ажратиш олиш имкони мавжудлигини кўрсатди ва олеин кислотани суюқланиш ҳароратига кўра эркин ҳолда ажратиш бўйича кўплаб тажрибалар олиб борилди. Унга кўра, кунгабоқар мойи асосида олинган юқори ёғ кислоталари аралашмаси  $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$  ҳароратгача совутилди ва юқори ёғ кислоталарининг аралашмаси таркибидаги барча кислоталар қаттиқ ҳолатга ўтди, суюқланиш ҳароратига қараб дастлаб линолен, линол кислоталар,  $16\text{ }^{\circ}\text{C}$  ҳароратда суюқланган олеин кислота аралашма таркибидан филтрлаш усули билан ажратиш олинди. Ажратиш олинган олеин кислотанинг унуми 43 % ни ташкил этди ва структураси ИҚ ва  $^1\text{H}$  ЯМР - спектроскопия усуллари ёрдамида аниқланди (1,2,3-расмлар).

ИҚ-спектрнинг  $723\text{ см}^{-1}$  соҳасидаги ютилиш чизиқлари углеводород занжири таркибидаги қўшбоғларга тегишли бўлиб,  $2852\text{ см}^{-1}$  соҳада метилен гуруҳининг симметрик ва ассиметрик тебранишлари кузатилади. Спектрнинг

2353  $\text{cm}^{-1}$  соҳасидаги чизиклар метил ( $-\text{CH}_3$ ) ва метилен ( $-\text{CH}_2$ ) гуруҳларининг валент тебранишлари, 1708 ва 2922  $\text{cm}^{-1}$  соҳасидаги ютилиш частоталари карбоксил гуруҳига тегишли валент тебранишлари, 1556 ва 1651  $\text{cm}^{-1}$  ютилиш чизиклари тўйинмаган карбон кислота гуруҳига тегишли кучли тебраниш частоталарини намоён қилиши кузатилди.

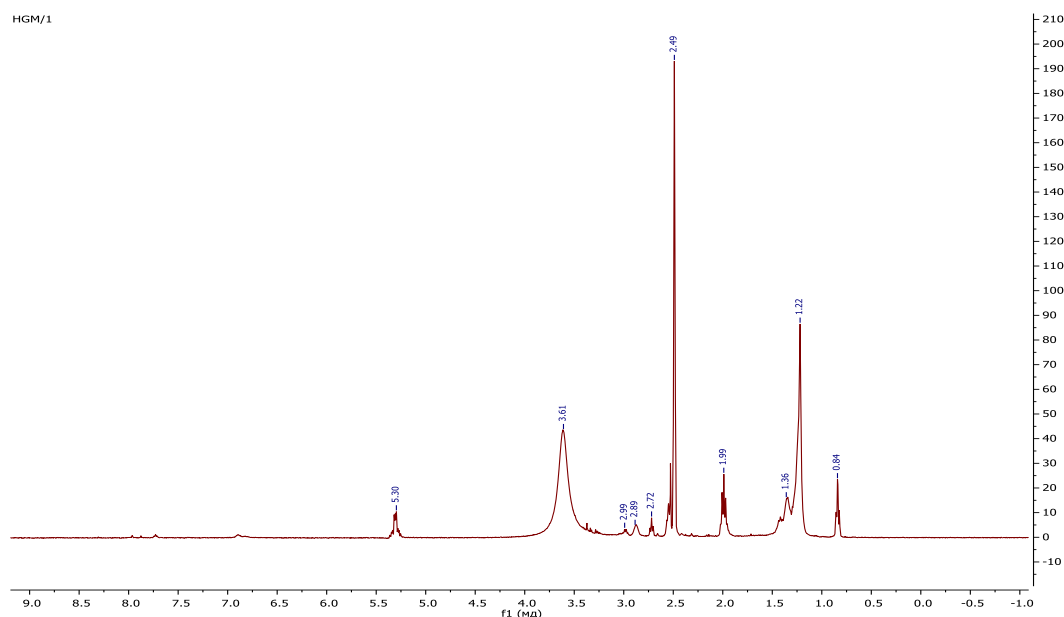
Шунингдек, кунгабоқар мойидан эркин ҳолда ажратиб олинган олеин кислотасинг инфра қизил тасвири «Агро-Кимё Стандарт» синов марказининг маълумотлар базасида мавжуд бўлган олеин кислотанинг стандартлари билан ҳам таққослаб таҳлил қилинди (2-расм).



## 2-расм. Ажратиб олинган олеин кислотасини мавжуд эталон стандартлар билан солиштириш ИҚ-спектри

ИҚ-спектрда қизил ранг билан тасвирланган ютилиш чизиклари кунгабоқар мойи таркибидан ажратиб олинган олеин кислотага тегишли бўлиб, олеин кислотасининг мавжуд стандартига 99% ва ютилиш чизиғи линол кислотасининг стандарти ҳисобланади. Таҳлил натижалари, тадқиқотларимиз давомида олеин кислотаси ажратиб олинганлигини, унинг структураси юқорида келтирилган мавжуд стандартларга тўлиқ мос келишини тасдиқлайди. Ажратиб олинган олеин кислотани структураси  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопия усули ёрдамида ҳам ўрганилди (3-расм).

Ажратиб олинган олеин кислотасининг  $^1\text{H}$  ЯМР-спектри бир неча мультиплетлардан ташкил топганлиги кузатилди. Бунда 9 ва 10 углерод атомлари орасида жойлашган қўшбоғни асос сифатида қаралади ва занжирдаги углерод атомлари икки ён тарафидаги углерод атомлари билан боғланган водород протонлари бир хил кучга эгаллиги учун учун икки ён тарафдаги углерод атомлари бир хил соҳада ютилиш соҳаларни намоён қилган.



**3-расм. Ажратиб олинган олеин кислотанинг  $^1\text{H}$  ЯМР -спектри**

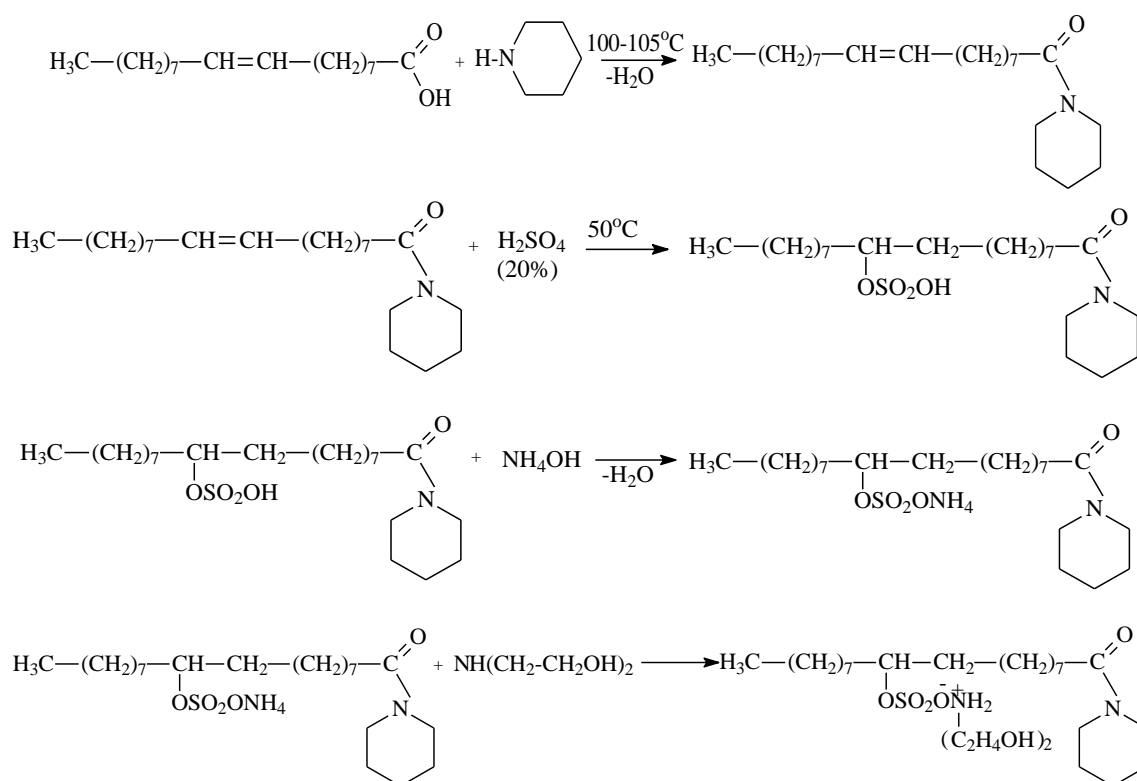
Намунанинг кимёвий силжиш сигналлари протонлари, дейтерийли эритувчида эриган хлороформ ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\delta=1,36$  м.у аралашмасининг молекуляр занжирининг сигнали орқали аниқланган. 5,1 соҳасидаги ютилиш майдони спектрлари тўйинмаган ёғ кислоталарининг қўшбоғ протонларига, 3,61 соҳасидаги синглет спектр сигнали  $\text{COOH}$  гуруҳи протонига тегишлидир. Қўшбоғ тутган  $\text{CH}_2$ -гуруҳининг протонларининг дублет-дублет сигналлари 2,7 - 2,8 м.у. соҳаларда кузатилди. Олеин кислота метил гуруҳининг протонлари 1,2 - 1,3 м.у. соҳаларда триплет шаклида кузатилди. Кимёвий силжишнинг 2,49 соҳасидаги триплет ҳолатидаги чуқур ютилиш сигнали олеин кислота таркибидаги барча  $(\text{CH}_2)_n$  гуруҳларининг протонларини ютилиш чизиқлари ҳисобланади. Шундай қилиб, криоскопик усул ёрдамида ажратилган олеин кислотанинг физик-кимёвий кўрсаткичлари ГОСТ 29039-91 талабларига мос келиши аниқланди (1-жадвал).

**1-жадвал**

**Ажратиб олинган олеин кислотанинг физик-кимёвий кўрсаткичлари**

Кўрсаткичлар номи	Олеин кислотанинг ГОСТ 29039-91 талаби бўйича хоссалари	Ажратиб олинган олеин кислотанинг хоссалари
Кўриниши	Шаффоф суюқлик	Шаффоф суюқлик
Ҳиди	Ўзига хос	Ўзига хос
Йод сони г $\text{I}_2/100$ г	85 - 105	95
Кислота сони мг $\text{KOH/г}$	185 - 200	194
Қотиш ҳарорати, $^{\circ}\text{C}$	16	12-16
Зичлиги, $\text{г/см}^3$ ( $20^{\circ}\text{C}$ )		0,8900
Нур синдириш кўрсаткичи ( $20^{\circ}\text{C}$ )		1,4581

Кейинги бўлимдаги тадқиқот ишлари олеин кислота ва пиперидин асосида сирт фаол модда синтез қилишга қаратилди. Ушбу бўлимда пиперидин ва олеин кислотаси асосида тўртламчи туз синтез қилиш натижалари келтирилган. Синтез жараёни бир неча босқичда амалга оширилди: биринчи босқич - олеин кислотанинг пиперидин билан реакцияси (1), иккинчи босқич - олинган бирикманинг сульфат кислота билан сульфатланиши (2), учинчи босқич -  $\text{NH}_4\text{OH}$  (3) ва  $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$  реакциялари (4). Тўртламчи аммоний туз ҳосил бўлиш реакциясини қуйидаги схема орқали ифодалаш мумкин:



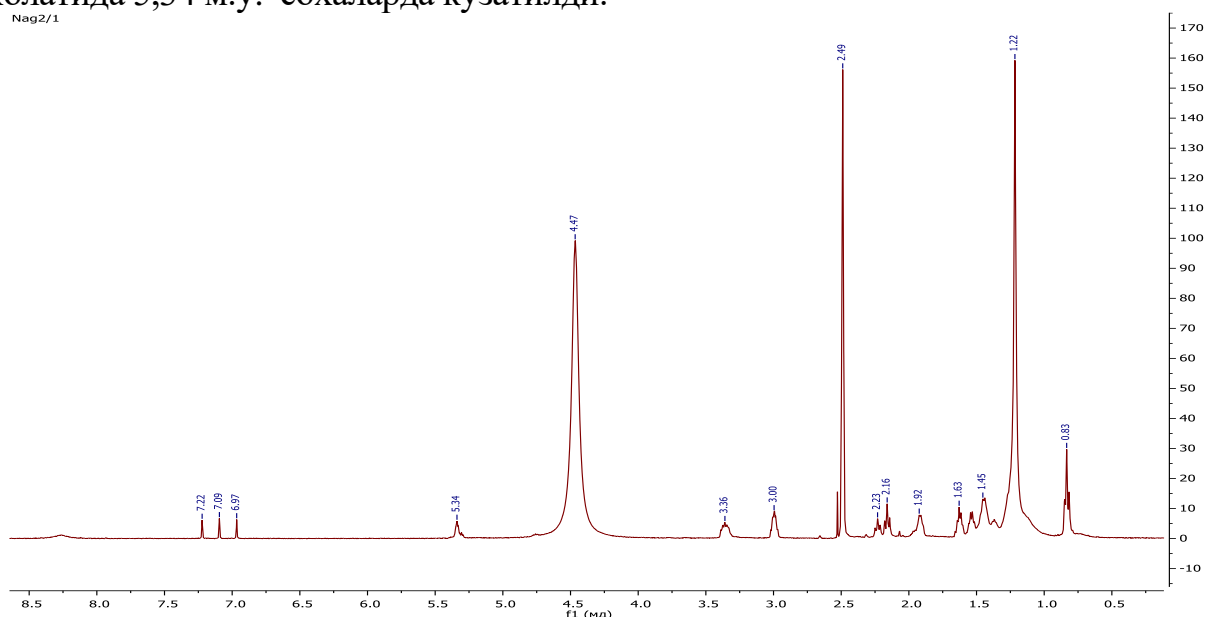
Синтез қилинган тўртламчи аммонийли тузнинг тузилиши ИҚ ва  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопия ва юқори самарали суюқликлик хроматографияси усуллари ёрдамида тасдиқланди.

ИҚ-спектрида қуйидаги ютилиш чизиқлари намоён бўлди:  $621\text{ см}^{-1}$  соҳада С-Н боғланишларидаги  $\text{CH}_2$  ( $n \geq 6$ ), гуруҳларнинг ютилиш чизиқлари,  $1386-1392\text{ см}^{-1}$  соҳалардаги метил ( $-\text{CH}_3$ ) гуруҳининг валент ва деформацион тебраниши чизиқлари,  $1419\text{ см}^{-1}$  соҳада эса метилен ( $-\text{CH}_2$ ) гуруҳининг валент тебраниши кузатилган.  $1081\text{ см}^{-1}$  соҳадаги деформацион тебранишлар ОН гуруҳига тегишли. Спектрнинг  $850\text{ см}^{-1}$  соҳадаги С-О гуруҳининг кучли валент тебранишлари туфайли  $1590\text{ см}^{-1}$  соҳада юзага келган ютилиш частоталари тўртламчи аммоний тузлар ҳосил бўлганлигини тасдиқлайди.  $989\text{ см}^{-1}$  соҳалардаги валент тебранишлар пиперидин ҳалқасига хос.  $1626\text{ см}^{-1}$  соҳасидаги тебраниш частоталари С=О ва N-H гуруҳларининг СОН гуруҳи билан таъсирланишидан ҳосил бўлганлигини кузатиш мумкин.  $\text{NH}_4^+$  гуруҳининг мавжудлиги  $3052\text{ см}^{-1}$  ва  $3030\text{ см}^{-1}$  соҳаларда ютилиш частоталари кузатилганлиги билан тасдиқланади. Келтирилган маълумотлар орқали, олеин кислотани сульфатланган амидларини синтез қилиш реакциясида сульфат кислота С=С боғига боғланганлигини  $1258$

см<sup>-1</sup> соҳасида амидларга хос кучли ютилиш чизиқлари мавжудлиги билан тасдиқланади.

Шунингдек, олеин кислота асосида синтез қилинган тўртламчи аммонийли тузнинг структураси <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопия усули ёрдамида ҳам ўрганилди (4-расм).

4-расмдаги <sup>1</sup>H ЯМР - спектрида сулфо гуруҳи билан бириккан N-H - гуруҳи протонининг кимёвий силжиши 1,45-1,92 м.у. соҳаларда синглет сигналлари кўринишида кузатилди. Пиперидин ҳалқасига хос протонларининг дублет сигналлари 7,09 - 7,22 м.у. соҳаларда кузатилди. Пиперидинга тегишли метилен гуруҳининг протон сигналлари 4.42 - 4.47 м.у. соҳасида жойлашган. Карбонил гуруҳига тегишли метилен гуруҳи протонининг сигналлари 2,2 - 2,4 соҳаларда, олеин кислотага тегишли метилен протонларининг кимёвий силжиши эса триплет ҳолатида 5,34 м.у. соҳаларда кузатилди.



**4-расм. Олеин кислота асосидаги тўртламчи аммонийли тузнинг <sup>1</sup>H ЯМР-спектри**

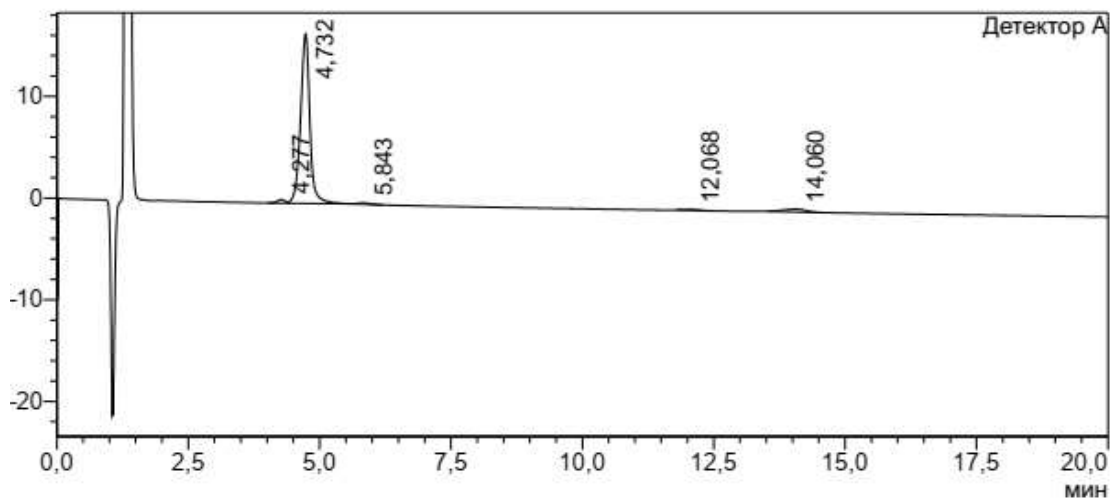
Кейинги босқичда олеин кислотанинг тўртламчи аммонийли тузининг юқори самарали суёқлик ва ион хроматографияси усуллари ёрдамида тадқиқ натижалари келтирилган (2-жадвал, 5-расм).

**2-жадвал**

**Олеин кислота ва пиперидин асосида синтез қилинган тўртламчи туз таркибидаги компонентларни юқори самарали суёқлик хроматографиясида ажралиш натижалари**

Босқичлар рақами	Номланиши	Ажралиш вақти, сония	Баландлиги, mV	Юзаси, mV·дақ.
1	Биринчи босқич маҳсулоти	1393	479,35	11,20
2	Иккинчи босқич маҳсулоти	1358	685,30	16,02
3	Учинчи босқич маҳсулоти	1336	1111,57	25,98
4	Тўртламчи аммоний туз	1484	2002,30	46,80

Хроматограмма натижалари, танланган шароитда тўртта босқичда ҳам маҳсулотлар ҳосил бўлганлигини ва бу маҳсулотларнинг ҳар бири тўртламчи туз таркибидан алоҳида тўлиқ ажралганлиги билан тасдиқланди.



**5-расм. Олеин кислота асосидаги тўртламчи аммонийли тузнинг ион алмашиниш хроматография тасвири**

Ион алмашиниш хроматография усули натижаларига кўра, синтез қилинган тўртламчи тузнинг таркибидаги аммоний иони 4,73 дақиқада ажралиб чиқишини кўриш мумкин.

Шунингдек, синтез қилинган олеин кислота асосида олинган тўртламчи аммонийли тузнинг кислота сони ва йод сони ҳам аниқланди. Унга кўра, дастлабки реакцияга киришган ҳомашёларнинг кислота сони 175 мг КОН/г бўлган, сульфатланишдан кейин кислота сони 189 мг КОН/г га ошганлиги, йод сони эса 90 мг I<sub>2</sub>/100 г дан 0 г I<sub>2</sub>/100 г гача камайиши кузатилган. Реакциядаги бу ҳолатни сульфатланиш реакцияси содир бўлганлиги, олеин кислота таркибидаги С=С боғнинг тўлиқ йўқолганлиги ва тўртламчи туз ҳосил бўлганлиги билан изоҳлаш мумкин.

**3-жадвал**

**Пиперидин ва олеин кислота асосида синтез қилинган тўртламчи аммонийли тузнинг физик-кимёвий кўрсаткичлари**

Формула	Агрегат ҳолати	Кислота сони	Йод сони	T <sub>суюқ</sub> , °C	d <sup>20</sup> <sub>4</sub> , г/см <sup>3</sup>
$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_7-\underset{\substack{\text{OSO}_2\text{ONH}_2 \\ (\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2}}{\text{CH}}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{C}(=\text{O})-\text{N} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_{11} \end{array}$	Сариқ кристалл	189	0	112-114	0,9620

Олинган тўртламчи аммонийли туз сув, хлороформ, диэтил эфир, метил спирти, диметилформаидда яхши эрийди.

*Лецитин ва олеин кислота асосида (ЛОКЕ) композицион гел олиш.* Экологик тоза ва табиий гел олиш мақсадида эмулгатор сифатида табиий лецитин ҳомашёси танлаб олинди ва тиббиётда ва косметологияда ташқи фойдаланиш учун мўлжалланган гел олинди. Гел ҳосил бўлиш жараёнига

ҳарорат, реакция вақти, моддалар нисбати таъсири тадқиқ қилинди. 4-жадвалдаги натижаларга кўра, реакция вақти ортиши билан аралашмаларнинг шаффоф, гомоген гел ҳолатига ўтиши кузатилди.

4-жадвал

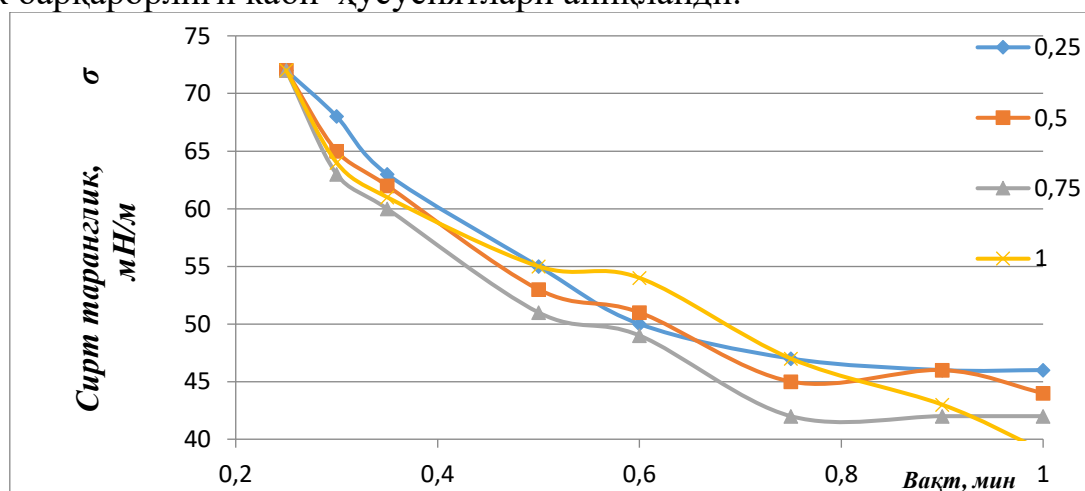
Гел ҳосил бўлишига реакция вақтининг таъсири, T=55 °C

№	Реакция вақти, мин	Маҳсулот ҳолати
1	30	Аралашма гомоген эмас, лецитин тўлиқ эримаган
2	50	Лецитин тўлиқ эриган, икки қатламли масса
3	70	Суюқ хира рангли гомоген масса
4	90	Суюқ шаффоф, гомоген масса
5	110	Шаффоф, қовушқоқ, гомоген масса

Олеин кислота ва лецитин асосида гел ҳосил бўлиш жараёнининг муқобил шароити аниқланди. Бунда жараёнининг оптимал шароити этиб, реакция ҳарорати 55 °C ва реакция давомийлиги 90 дақиқа бўлганда тиник, шаффоф гомоген гел олишга эришилди. Гелнинг структура тузилиши ИҚ-спектроскопия ва рентген флюоресценция усуллари ёрдамида таҳлил қилинди.

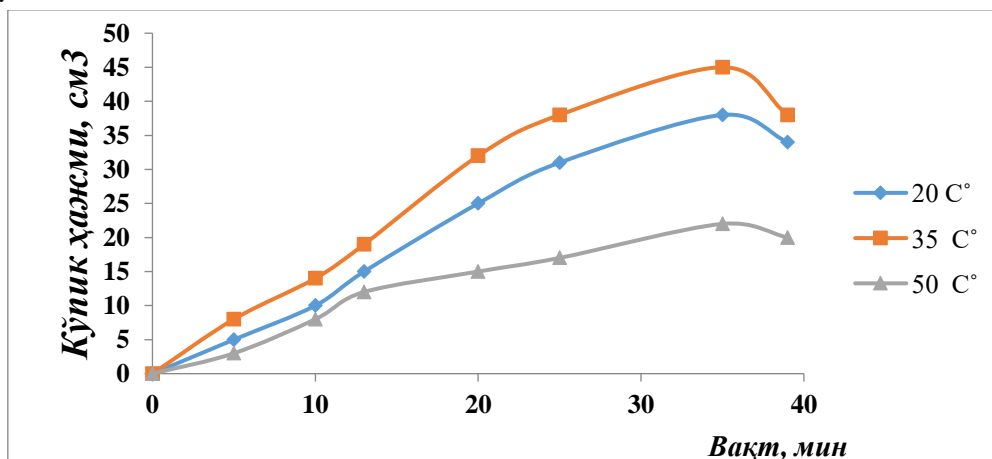
Олинган гелнинг антибактериал хусусиятини ўрганиш бўйича тадқиқотлар Тошкент давлат стоматология институтининг "Микробиология ва иммунология" лабораториясида *in vitro* усулида 10 турдаги микроблар (*Esch. Coli III*, *Staph. Aureus*; *St.saprofiticus*; *Staph. Epidermidis*; *Str. Pyogenes*; *Esch. ColiIV*; *Proteus*; *Pseudomonas*; *Klebsiella*; *Candida*) таъсирида ўтказилди. Тажриба натижалари синтез қилинган ЛОКЕ композицион гелини "Нанохитозан" ва "Орлокс" каби эталон антибиотикларга нисбатан кучли антибактериал таъсир кўрсатиши аниқланди.

Синтез қилинган олеин кислота асосидаги тўртламчи туз сирт фаол модда сифатида қўллаш. Синтез қилинган тўртламчи туз катион фаол сирт фаол модда сифатида "НАҲАТ COSMETIC" корхонасида ишлаб чиқарилаётган шампун кондиционер таркибига 20 °C ҳароратда, турли концентрацияларда (0,25; 0,5; 0,75; 1) қўшиш орқали сирт фаоллик таъсири, кўпик ҳосил бўлиш, кўпик барқарорлиги каби хусусиятлари аниқланди.



6-расм. Сирт тарангликни тўртламчи аммонийли туз концентрациясига боғлиқликлари, моль/л: 0,25; 0,5; 0,75; 1,0. T=30 °C

Аниқлаш натижаларига кўра, шампун-кондиционер таркибига солинган тўртламчи аммонийли туз энг кичик 0,25 концентрацияда ҳам сирт тарангликни 72 дан 45,81 мН/м гача камайтирганлиги ва корхонада фойдаланилаётган ҳорижий сирт фаол модда билан таққосланганда 98% биопарчаланишни кўрсатган. Шунингдек, кўпик хажмига ҳароратнинг таъсири ўрганилди. Бунда жараён 20; 35; 50 °С да олиб борилди ва қуйида олинган натижалар келтирилди (7-расм).



**7-расм. Кўпик хажмига ҳароратнинг таъсири: 20; 35; 50 °С.**

Кейинги босқичда эса сирт фаол моддаларнинг муҳим кўрсаткичлардан бири бўлган биопарчаланиши ўрганилди (ГОСТ 32509-2013). Олинган натижаларга кўра, тўртламчи туз 98% биопарчаланиши аниқланди. Тўртламчи аммонийли тузнинг тўлиқ биопарчаланиш хусусиятини, унинг молекуласидаги турли функционал гуҳлар мавжудли ва табиий кунгабоқар мойи асосида синтез қилинганлиги билан изохлаш мумкин.

Юқорида олинган барча натижаларидан келиб чиқиб, синтез қилинган тўртламчи аммонийли тузнинг хоссалари ҳозирда шампун ва кондиционерлар учун фойдаланиб келинаётган “BEFASIL” номли сирт фаол модданинг хоссалари ва иқтисодий самарадорлик кўрсаткичлари билан таққослаб кўрилди (5-жадвал).

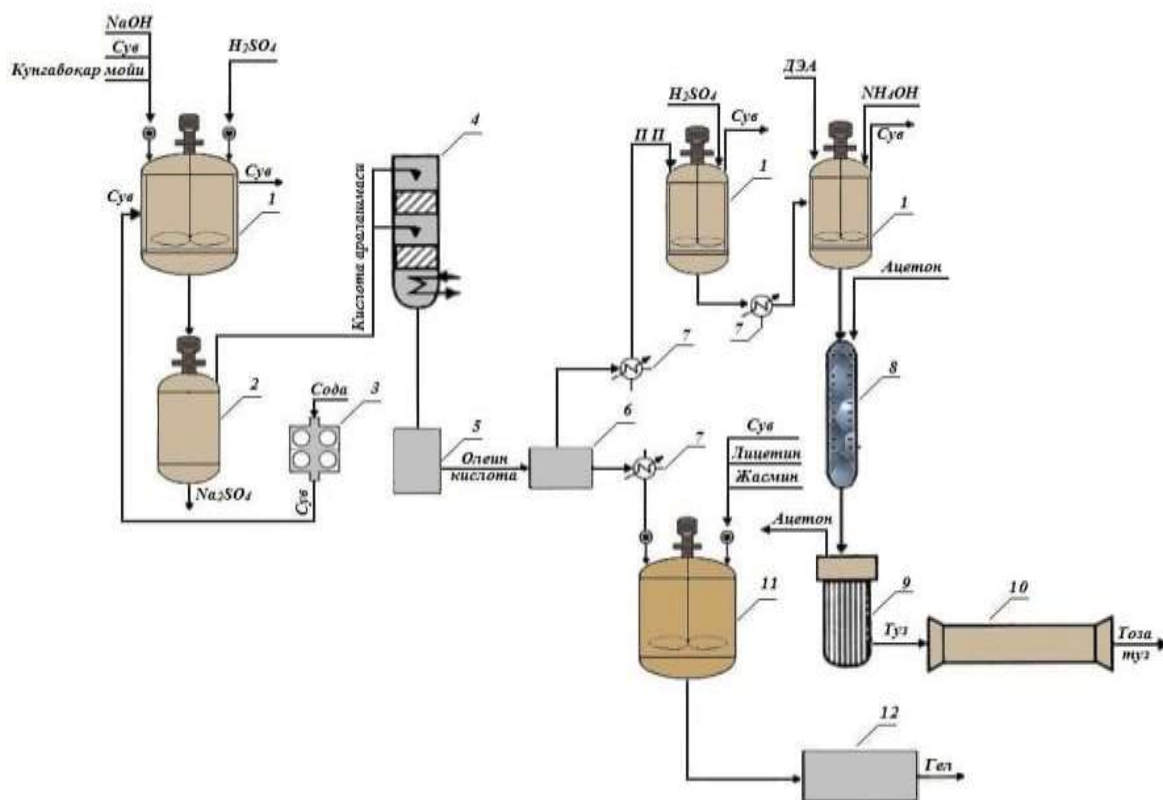
**5-жадвал**

**Синтез қилинган тўртламчи аммонийли туз ва эталон сирт фаол моддаларнинг хусусиятлари**

Моддалар номи	Моддалар массаси, кг	Тан-нархи, сўм	$\sigma$ , мН/м	Кўпик-ланиш хажми, см <sup>3</sup>	Биопар-чаланиши, мг/дм <sup>3</sup>	1 тонна учун
Олеин кислота асосида олинган тўртламчи туз	1000	17000	72-45,81	45	98 %	29,4 млн
Бифасил, Германия, “Bass” фирмаси	1000	65000	71-44,62	48	60 %	65,1 млн

Олинган натижаларга асослаиб, чет элдан валюта ҳисобига сотиб олинаётган «Бифасил» сирт фаол модданинг таннархига қараганда олеин кислота асосида синтез қилинган тўртламчи аммонийли тузнинг таннархи нисбатан анча арзон, биопарчаланиш даражаси ҳам анча юқори эканлигини хулоса қилиш мумкин.

Юқорида келтирилган тадқиқотлар натижасида кунгабоқар мойи таркибидан олеин кислотани ажратиб олиш ва ажратиб олинган олеин кислота асосида сирт фаол модда ва «ЛОКЕ» композицион гел олишнинг бирлаштирилган технологик схемаси таклиф қилинди. Биринчи босқичда пўлатдан ясалган (1) аралаштиргичли реакторга кунгабоқар мойи ҳисобланган миқдордаги 30-40 % ли натрий гидроксид эритмаси билан солинади. Совунланиш жараёни 85-90 °С ҳароратда олиб борилади. Ҳосил бўлган олеин кислотанинг натрийли тузи (совун) ажратиб олинади ва сульфат кислотани юклаш, реакциян массани икки қатламга ажралиши билан тўхтатилади. Шунингдек, ёғ кислоталари ҳосил бўлганлигини индикатор лакмус қоғозининг қизил рангга ўтиши билан ҳам аниқлаш мумкин. Ҳосил бўлган аралашма 15 дақиқа тиндирилиб, натрий сульфат ва юқори ёғ кислоталари қатлами ажратиб олинади. Сульфатли сув реакциян муҳитдан ажратиб олинади. Ушбу натрий сульфатни цемент ишлаб чиқариш учун пулпа тайёрлашда ёки минерал ўғит ишлаб чиқариш жараёнлари учун йўналтириш мумкин.



- 1-аралаштиргичли реактор; 2-ажратгич; 3-нейтрализатор; 4-совутгич;  
 5- тиндиргич; 6- йиғгич; 7- насос дозатор; 8-кристаллизатор; 9-буғлатгич;  
 10-қуритгич; 11- реактор; 12-йиғгич

**8-расм. Кунгабоқар мойидан олеин кислота ва унинг ҳосилаларини олишнинг бирлаштирилган технологик схемаси**

Ҳосил бўлган юқори ёғ кислоталар аралашмаси сув билан ювилиб, (4) реакторга юборилди ва бу ерда аралашма  $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$  ҳароратда совутилди. Совутилган аралашма  $16\text{ }^{\circ}\text{C}$  ҳароратда иситилади суюқланган фракция яъни олеин кислота ажратиб олинади ва (5) тиндиргичда тиндирилиб, (6) йиғилади ва (7) насос дозатор ёрдамида кейинги босқичга юборилади.

Иккинчи босқичда ажратиб олинган олеин кислотаси (2) реакторга юборилади ва ҳисобланган миқдорда пиперидин солинади ва аралаштириб туриш орқали қиздирилади, ҳарорат  $102-105\text{ }^{\circ}\text{C}$  га етганда, сув ажралиб чиқади. Сўнгра аралашма бир оз совутилади ва 20% сульфат кислота солиб  $45-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  ҳароратда 4 соат давомида аралаштириш билан қиздирилади ва устига ҳисобланган миқдорда аммоний гидроксид ва диэтанолламин солинади. Ҳосил бўлган тўртламчи туз кристаллари 8 идишда ацетон билан ювилади ва ортиқча эритувчи 9 буғлатгичда буғлатгилади ва тозаланган тўртламчи туз 10-қуригичда қурилади.

Учинчи босқичда 6-йиғичдан олеин кислота насос дозатор орқали (11) аралаштиргичли реакторга юборилади. У ерда дистилланган сув ва лецитин солиб,  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$  да сув ва мой фаза бирикиб, қатлам ҳосил қилмайдиган бир хил масса ҳолатига келгунига қадар 20 дақиқа давомида мунтазам аралаштириш орқали қиздирилади. Реакцион масса хона ҳароратида совутилади ва ҳушбўй ҳид бериш учун ҳосил бўлган композит гелнинг умумий массасига нисбатан 5% миқдорда жасмин эфир мойи қўшилади. Тайёр композит гели қадоқлаш учун юборилади.

## ХУЛОСА

1. « UCHQO'RG'ON-YOG'» АЖнинг бирламчи қайта ишлаш маҳсулоти бўлган кунгабоқар мойи такрибидан криоскопик усул ёрдамида олеин кислота ажратиб олинган. Кунгабоқар мойи таркибидаги эркин ёғ кислоталарининг сифат ва миқдори хроматография усули ёрдамида аниқланган. Ажралиш жараёнига сульфат кислотанинг концентрацияси ва умумий мой массасига нисбатан миқдори аниқланган. Ажратиб олинган олеин кислотанинг структураси ИҚ,  $^1\text{H}$  ЯМР - спектроскопия, юқори маҳсулдор суюқлик хроматографияси усуллари ёрдамида тасдиқланган.

2. Ажратиб олинган олеин кислота ва пиперидин асосида тўртламчи туз синтез қилишнинг ҳар бир босқич жараёнлари тадқиқ қилинган. Жараёнларда ҳосил бўладиган оралик маҳсулотлар ва тўртламчи тузнинг тузилиши ИҚ,  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопия, юқори маҳсулдор суюқлик ва ион хроматографияси усуллари ёрдамида тасдиқланган.

3. Ажратиб олинган олеин кислота ва лецитин асосида косметология ва тиббиётда фойдаланиш учун композит ЛОКЕ гел олиш жараёнлари, гел ҳосил бўлиш жараёнига ҳомашё нисбатлари ва ҳарорат таъсири аниқланган. Олинган гелнинг тузилиши ИҚ, УБ- спектроскопия ва юқори маҳсулдор суюқлик хроматографияси ва элемент анализ усуллари асосида тасдиқланган.

4. ЛОКЕ гелнинг микробиологик тозалиги ва микробларга қарши антибактериал фаоллиги Тошкент стоматология институтининг “Микробиология ва иммунология” лабораториясида *in vitro* усулида 10 турдаги микроблар таъсирида аниқланган. Синтез қилинган ЛОКЕ гелини “Нанохитозан” ва “Орлокс” каби эталон антибиотикларга нисбатан кучли антибактериал таъсир кўрсатиши аниқланган ва у тери касалликлари учун ташқи фойдаланиш учун тавсия этилган.

5. Олеин кислота асосида синтез қилинган тўртламчи тузнинг турли концентрацияларда (0,25; 0,5; 0,75; 1,0) сирт тарангликни камайтириш, кўпикланиш ва биопарчаланиши хусусиятлари ўрганилган. Энг кичик 0,25% концентрацияда ҳам сирт юзани 72 дан 41 Н/м гача камайтириши ва тўлиқ биопарчаланиши аниқланган.

6. Кунгабоқар мойи таркибидан олеин кислотани ажратиб олиш ва ажратиб олинган олеин кислота асосида сирт фаол модда ва "ЛОКЕ" композицион гели олишнинг бирлаштирилган технологик схемаси таклиф қилинган.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.03/30.12.2019.Т.04.01  
ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ  
ТАШКЕНТСКОМ ХИМИКО -ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ**  

---

**ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

**МАТКАРИМОВА НИГОРА САГДУЛЛАЕВНА**

**ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ВЫСШИХ ЖИРНЫХ  
КИСЛОТ**

**02.00.14 – Технология органических веществ и материалы на их основе**

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ (PhD)**

**ПО ТЕХНИЧЕСКИМ НАУКАМ**

**Ташкент - 2022**

**Тема диссертации доктора философии (PhD) по техническим наукам зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан под номером B2019.4.PhD/T1402**

Диссертация выполнена в Ташкентском химико-технологическом институте.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета по адресу [www.tktiti.uz](http://www.tktiti.uz) и информационно-образовательном портале «ZiyoNET» по адресу [www.ziynet.uz](http://www.ziynet.uz).

**Научный руководитель:** **Максумова Ойтура Ситдиковна**  
доктор химических наук, профессор

**Официальные оппоненты:** **Кадиров Тулкин Жумаевич**  
доктор технических наук, профессор

**Каримов Рихсивой Кучкарович**  
кандидат технических наук, доцент

**Ведущая организация:** **Ташкентский Государственный Технический  
Университет имени Ислама Каримова**

Защита диссертации состоится «\_\_» \_\_\_\_\_ 2022 г. в «\_\_» часов на заседании Ученого совета № DSc.03/30.12.2019.T.04.01. при Ташкентском химико-технологическом институте по адресу: 100011, г. Ташкент, Шайхонтохурский р-н, ул. А.Навои, 32. Тел.: (99871) 244-79-20), факс: (99871) 2447917, e-mail: [tkti\\_info@edu.uz](mailto:tkti_info@edu.uz). Административное здание Ташкентского химико-технологического института, 2-этаж, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Ташкентского химико-технологического института (зарегистрирована за № \_\_\_\_\_). Адрес: 100011, г. Ташкент, Шайхонтохурский р-н, ул. А.Навои, 32. Тел.: (99871) 244-79-20).

Автореферат диссертации разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2022 года.

(протокол реестра рассылки № \_\_\_\_ от «\_\_» \_\_\_\_\_ 2022 г.).

**Туробжонов С.М.**  
Председатель научного совета  
по присуждению учёных степеней,  
д.т.н., профессор

**Кадиров Х.И.**  
Учёный секретарь научного совета по  
присуждению учёных степеней, д.т.н., профессор

**Рахмонбердиев Г.**  
Председатель научного семинара  
при научном совете по присуждению  
учёных степеней, д.х.н., профессор

## **ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))**

**Актуальность и востребованность темы диссертации.** В настоящее время высшие жирные кислоты и их производные на основе натуральных и экологически чистых растительных масел находят широкое применение в сельском хозяйстве, медицине, фармацевтике, технике, а также в области органического синтеза. Высшие жирные кислоты служат источником сырья при производстве мыла, синтетических каучуков, резинотехнических изделий, синтетических смол, лаков, эмалей, высших жирных спиртов, поверхностно-активных веществ и различных других препаратов. В связи с этим, важное теоретическое и практическое значения имеют проведения научных исследований по синтезу новых веществ на основе высших жирных кислот, особенно ненасыщенных жирных кислот.

Во всем мире проводится ряд научных исследований по созданию новых производных свободных жирных кислот. В связи с этим, особое внимание уделяется исследованию инновационных методов выделения свободных жирных кислот из растительных масел, синтезу сульфатированных амидных солей олеиновой кислоты, изучению их состава и физико-химических свойств, применению в косметологии и медицине в качестве микробиологически чистого композиционного геля, а также разработке и испытанию технологий синтеза поверхностно-активных веществ для бытовых технических моющих средств.

В последние годы в республике в целях обеспечения химической, медицинской, косметологической промышленности биологическими и поверхностно-активными веществами за счет выделения свободных жирных кислот из местного сырья и синтеза новых продуктов, увеличения производства, сокращения импорта, расширения локализованной продукции, совершенствования технологических процессов, повышении качества и количества продукции достигаются определенные научные и практические результаты. В Стратегии действий по пяти приоритетным направлениям дальнейшего развития Республики Узбекистан поставлена задача «создания технологий получения импортозамещающей продукции из местного сырья и вторичных ресурсов»<sup>1</sup>. В связи с этим особое значение имеют исследования, направленные на разработку технологии получения композиционных сульфатированных амидных солей на основе олеиновой кислоты, лецитина и пиперидина с заданными свойствами.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит осуществлению задач, предусмотренных в Приказе Президента Республики Узбекистан от 7 февраля 2017 года № УП-4947 «О стратегии действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан», № ПП-3983 от 25 октября 2018 года «О мерах по ускорению развития химической промышленности в Республике Узбекистан», № ПП-4265 от 3 апреля 2019 года «О мерах по дальнейшему реформированию химической промышленности и повышению ее инвестиционной привлекательности» и № УП -4891 от 6 апреля

---

<sup>1</sup> Указ Президента Республики Узбекистан от 7 февраля 2017 года № ПФ-4947 «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан».

2017 года «О критическом анализе объема и состава товаров (работ, услуг), углублении локализации импортозамещающих производств», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

**Соответствие исследований приоритетным направлениям развития науки и технологии в республике.** Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологии республики VII. «Химические технологии и нанотехнологии».

**Степень изученности проблемы.** Научно-исследовательские работы по разработке технологии выделения свободных жирных кислот из растительных масел, синтезу сульфатированных амидных солей олеиновой кислоты, получению микробиологически чистых композиционных гелей в мире велись такими учёными, как Z. V. Piter Ekxard, D.A. Martin, A. J. Bernard, G.Y. Eimpiero, S.A. Gardano, Xaynts Ernst, T.A. Lobaeva, S. L. Xoakin, F. E. Martines, G.R. Mancegno, I. M. Titian, Jo-Xyon Seo, Н.Д. Белкина, И.А. Пермякова, Д.Г. Кнорре, А.М. Иванов, Т.А. Ткачева, В. Н. Мезенцева, И.Т. Исмоилов, Н.М. Мурашова, Н.П. Климова, А.В. Губанов, Ю.М. Постолов, С.А. Эфанов, Н. А.Тупкало, Н.Ф. Лешченко, А.М. Рахматуллин, Н.Ф. Василев, А.И. Глушенкова, А.А. Абдурахимов, А.Б. Абдикамалов, А.Ф. Шарипов, Г.Н. Артиков, О.М. Сеитназарова, Б.М. Исмаилова, Т.Ж. Кадиров, О.С. Максумова и др.

Ими предложена разработка технологий выделения свободных жирных кислот, теоретическое обоснование процессов синтеза биологически активных препаратов, содержащих производные высших карбоновых кислот, поверхностно-активных веществ, расширение областей применения и совершенствование технологии за счет получения высокорекреационно способных функционально-активных соединений.

Параллельно ведутся исследования по разработке усовершенствованных методов выделения высших жирных кислот из растительных масел, синтезу сульфатированных амидных солей на основе олеиновой кислоты, лецитина и пиперидина, использованию их в качестве биологически активных веществ, разработке микробиологически чистых композиционных гелей и поверхностно-активных веществ для применения в косметологии.

**Связь диссертационного исследования с тематическим планом научно-исследовательских работ.** Диссертационное исследование проводилось в рамках фундаментального исследования Ташкентского химико-технологического института А-12-75 «Создание биологически активных веществ для обработки кожи» (2015-2017 гг.).

**Целью исследования** является выделения свободных жирных кислот, в частности олеиновой кислоты из подсолнечного масла и разработка технологии получения ее производных.

**Задачи исследования:**

исследование условий выделения олеиновой кислоты из смеси высших жирных кислот, содержащейся в подсолнечном масле;

изучение процессов получения четвертичных солей на основе олеиновой кислоты и пиперидина;

определение структуры и физико-химических свойств синтезированной четвертичной соли;

исследование свойств поверхностной активности полученной четвертичной соли, испытания в качестве поверхностно-активных веществ для моющих средств;

определение оптимальных условий процесса получения композиционного геля «ЛОКЕ» на основе олеиновой кислоты и лецитина;

исследование микробиологической чистоты и антимикробных свойств композиционного геля, синтезированного на основе олеиновой кислоты и лецитина;

разработка комбинированной технологии выделения олеиновой кислоты из смеси высших жирных кислот, производства поверхностно-активных веществ и композиционных гелей.

**Объектом исследования** является подсолнечное масло АО «UCHQO'RG'ON-YOG'», выделенная из него олеиновая кислота, пиперидин, лецитин, серная кислота.

**Предметом исследования** являются условия получения четвертичных солей и композиционных гелей на основе олеиновой кислоты, выделенной из подсолнечного масла, определение строения физико-химических свойств полученных соединений и разработка их технологии.

**Методы исследования.** В диссертационной работе использованы ИК-, УФ-<sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопия, высокоэффективная жидкостная и ионная хроматография, энергодисперсионная рентгенолюминесцентная спектроскопия и другие физико-химические методы.

**Научная новизна исследования** заключается в следующем:

выделена криоскопическим методом при низких температурах (-12°C) свободная олеиновая кислота из подсолнечного масла;

обоснованы оптимальные условия протекания реакции образования четвертичных солей на основе амидирования выделенной олеиновой кислоты с пиперидином, сульфатирование с серной кислотой и гидроксидом аммония, а также реакции кватернизации с диэтаноломином;

обоснованы моющие, смягчающие и эмульгирующие свойства четвертичной соли путем расчета значения гидрофильно-липофильного баланса по методу Дэвиса;

определены поверхностное натяжения, пенообразование, биоразложение при различных концентрациях и показано уменьшение поверхностного натяжения с 72 до 41 Н/м при концентрации 0,25 % и 98 % биоразлагаемости;

обосновано эмульгирующее действие лецитина на процесс соединения гидрофильных и гидрофобных фаз молекулы геля без образования слоя;

разработана технология выделения свободных жирных кислот из растительного масла и получения их производных.

**Практические результаты исследования** заключаются в следующем:

определены оптимальные условия выделения олеиновой кислоты из подсолнечного масла продукта АО «UCHQO'RG'ON-YOG'»;

разработана технология получения четвертичной соли на основе выделенной олеиновой кислоты и пиперидина, и использована в качестве поверхностно-активного вещества для получения моющих средств;

разработана комбинированная технология получения композитного геля «ЛОКЕ» на основе олеиновой кислоты и лецитина, которая обладает эффективным противомикробным действием.

**Достоверность результатов исследования** доказаны современными физико-химическими методами: ИК-, УФ-, <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопия, высокоэффективная жидкостная и ионная хроматография, энергодисперсионная рентгенолюминесцентная спектроскопия и другие физико-химические методов анализа, использование современных теорий органического синтеза при статистической обработке экспериментальных данных, обоснованием теоретических и взаимной пропорциональностью экспериментальных результатов исследований.

**Научная и практическая значимость результатов исследования.** Научная значимость результатов исследования объясняется определением оптимальных условий синтеза поверхностно активных четвертичных аммониевых солей на основе выделенной олеиновой кислоты и пиперидина, серной кислоты, гидроксида аммония и диэтаноламина, а также пролучения композиционного геля с добавлением лецитина.

Практическая значимость результатов исследования заключается в разработке технологии производства легкобиоразлагаемых недорогих поверхностно-активных веществ на основе местного подсолнечного масла и композиционного геля с антибактериальными свойствами, применяемого медицинской и косметической промышленности.

**Внедрение результатов исследования.** На основании научных результатов, полученных при разработке технологии разделения высших жирных кислот и получение их производных:

технология выделения олеиновой кислоты внедрена в производство АО «UCHQO'RG'ON-YOG'» (справка АО «UCHQO'RG'ON-YOG'» от 02 декабря 2021 года №413). В результате удалось выделить свободную олеиновую кислоту из высших жирных кислот, полученной при первичной переработки семян подсолнечника местного предприятия;

технология сульфоамидирования выделенной олеиновой кислоты из подсолнечного масла внедрена в производство ООО «HAYAT COSMETICS» (справка АО «UCHQO'RG'ON-YOG'» от 02 декабря 2021 года №413). В результате удалось полностью заменить импортный синтетический компонент «BEFASIL» природным поверхностно-активным веществом с высокой биоразлагаемостью;

антибактериальный, композитный гель «ЛОКЕ» полученный на основе извлеченной из подсолнечного масла олеиновой кислоты и лецитина внедрено в производства ООО «АгроКимё Стандарт». В результате появилась возможность производства эффективного лекарственного препарата для наружного применения в медицине.

**Апробация результатов исследования.** Результаты исследования обсуждались на 8 конференциях, в том числе на 3-х международных и 5-ти республиканских научных конференциях.

**Опубликование результатов исследования.** По теме диссертации опубликовано 16 научных работ, из них 5 научных статей, 2 в республиканских и 3 в зарубежном журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов диссертации.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы и приложения. Объем диссертации составляет 129 страниц.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ**

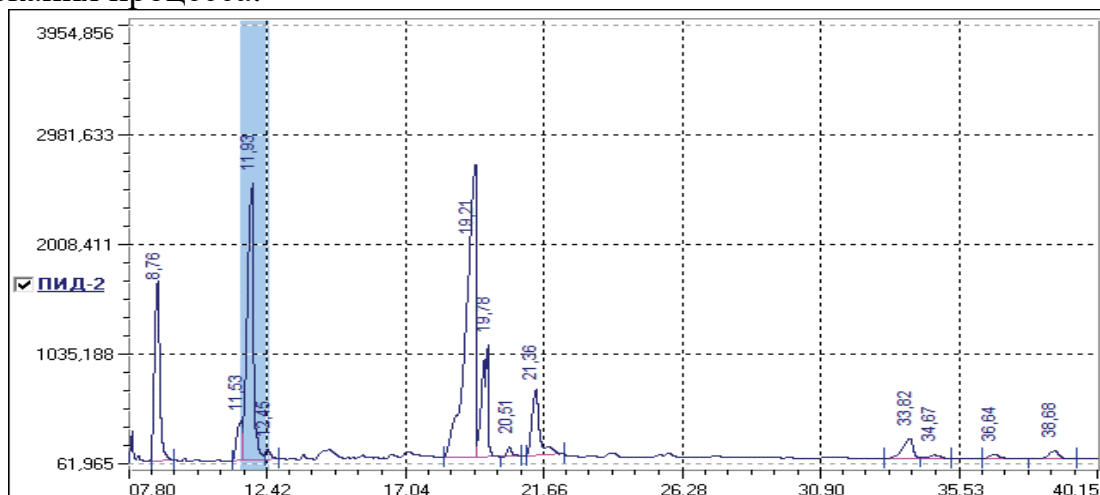
**Во введении** обосновываются актуальность и востребованность выполненных диссертационных исследований, приводятся цели и задачи, объект и предмет исследований, показано соответствие исследований приоритетным направлениям науки и технологий республики Узбекистан. Излагаются научная новизна исследований и научно-практическая значимость полученных результатов, внедрение результатов исследований в производство, приводятся сведения об апробации результатов исследований и опубликованных научных трудах по теме диссертационной работы.

**Первая глава** диссертации «**Современное состояние синтеза и применения производных высших жирных кислот**» разделена на три раздела: исследования по изучению и разделению высших жирных кислот и их производных, поверхностно-активные вещества на основе жирных кислот, методы синтеза синтетических моющих средств, проанализирована востребованность производных жирных кислот, современное состояние их использования в медицине и косметологии. На основании литературного обзора были определены цели и задачи исследования.

**Во второй главе** диссертации «**Объекты исследования, методы изучения физико-химических свойств полученных веществ**» приведены исходные реагенты, выбранные для исследования, и классификация полученных веществ, методы синтеза производных высших жирных кислот, выделение свободных жирных кислот и олеиновую кислоту, синтез четвертичных солей на основе пиперидина и олеиновой кислоты, синтез композиционного геля (ЛОКЕ) на основе лецитина, а также физико-химические методы определения строения и свойств синтезированных веществ.

**Третья глава** диссертации «**Изучение процессов и свойств получения производных высших жирных кислот**» является основной частью исследования. Исследование выделения олеиновой кислоты из подсолнечного масла и процессы получения четвертичной соли, композиционного геля на ее основе, свойства синтезированных продуктов описаны в третьей главе. Описываются гидролиз высших жирных кислот, выделение олеиновой кислоты из смеси жирных кислот и получение четвертичной соли и композитного геля на

основе выделенной олеиновой кислоты, влияние различных факторов на выход продукта, а также освещены, обсуждены и предложены оптимальные условия протекания процесса.



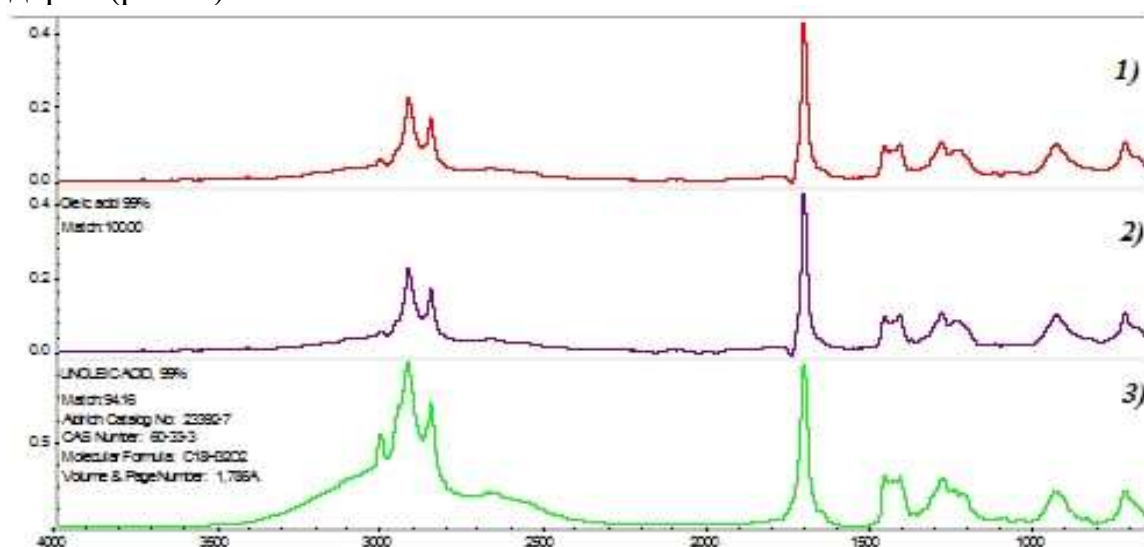
**Рис. 1. Хроматографическое изображение подсолнечного масла**

Этот хроматографический анализ также подтверждает высокое содержание олеиновой кислоты в подсолнечном масле. Исходя из полученных данных о выращивании подсолнечника в нашей стране, в котором количество олеиновой кислоты больше по сравнению с другими кислотами, дальнейшие исследования были направлены на выделение свободной олеиновой кислоты из подсолнечного масла.

Объектом исследования было выбрано масло первичной переработки семян подсолнечника, являющееся сырьем АО «UCHQO'RG'ON-YOG'», и на основе этого масла были проведены опыты по получению высших жирных кислот и извлечению из них олеиновой кислоты. В этом случае, выделение свободной олеиновой кислоты из подсолнечного масла осуществляли следующим образом. Первоначально реакцией гидролиза получали мыло, а из мыла жирные кислоты, а из смеси жирных кислот выделяли олеиновую кислоту. В результате анализа физико-химических свойств высших жирных кислот мы сосредоточили свои исследования на выделении олеиновой кислоты из смеси жирных кислот по температуре плавления, учитывая, что их выделение методом ректификации несколько затруднено. Температура плавления олеиновой кислоты резко отличается от других жирных кислот, что можно отделить свободную олеиновую кислоту от других жирных кислот, и было проведено множество экспериментов по разделению свободной олеиновой кислоты в зависимости от температуры плавления. Таким образом, смесь высших жирных кислот, полученный на основе подсолнечного масла, охлаждали до температуры  $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ , и все высшие жирные кислоты в смеси отверждались, в зависимости от температуры плавления, изначально выделяли линолен, линолевую кислоты, при температуре  $16\text{ }^{\circ}\text{C}$  олеиновую кислоту выделяли из смеси методом фильтрования. Выход выделенной олеиновой кислоты составил 43%, а ее структура была подтверждена методами ИК и  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии (рис. 1, 2, 3).

В ИК-спектре поглощения в области  $723\text{ см}^{-1}$  принадлежат  $\text{C}=\text{C}$  связям в углеводородной цепи, а в области  $2852\text{ см}^{-1}$  наблюдаются симметричные и асимметричные колебания метиленовой группы. Линии поглощения в области  $2353\text{ см}^{-1}$  формируются за счет валентных колебаний метильной ( $-\text{CH}_3$ ) и метиленовой ( $-\text{CH}_2$ ) групп. Наблюдались валентные колебания, относящиеся к частотам поглощения карбоксильной группы в области  $1708$  и  $2922\text{ см}^{-1}$ . Показано, что линии поглощения при  $1556$  и  $1651\text{ см}^{-1}$  демонстрируют сильные частоты колебаний, принадлежащие ненасыщенной углеродной-углеродной группе.

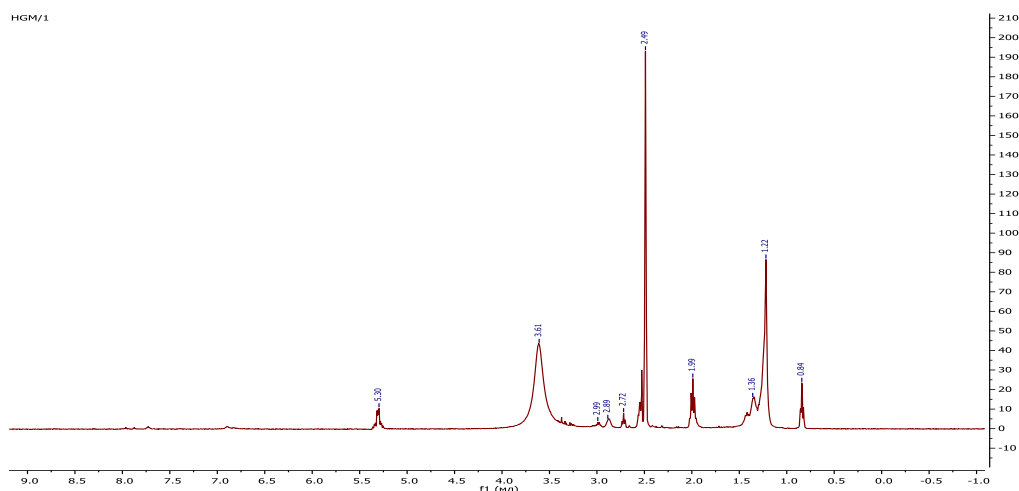
Также анализировали ИК-изображение олеиновой кислоты, свободно выделенной из подсолнечного масла, в сравнении со стандартами олеиновой кислоты, имеющимися в базе данных испытательного центра «Агрохимический стандарт» (рис. 2).



**Рис. 2. Сравнение выделенной олеиновой кислоты с существующими эталонными стандартами ИК-спектра: 1-; 2-; 3-**

Линии поглощения (1), показанные красным цветом на ИК-спектре, принадлежат олеиновой кислоте, выделенной из подсолнечного масла, что составляет 99% действующего стандарта олеиновой кислоты (2), а линия поглощения (3) является стандартом линолевой кислоты. Результаты анализа подтверждают, что в ходе нашего исследования была выделена олеиновая кислота и ее структура полностью соответствует изложенным выше существующим стандартам. Строение выделенной олеиновой кислоты исследовали также методом  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии (рис.3).

Было обнаружено, что  $^1\text{H}$  ЯМР-спектральный анализ выделенной олеиновой кислоты состоит из нескольких мультиплетов. В этом случае за основу принимается двойная связь между 9-м и 10-м атомами углерода, а атомы углерода в цепочке имеют области поглощения в одной и той же области, поскольку протоны водорода, связанные с атомами углерода с обеих сторон, имеют одинаковую мощность. Протоны сигналов химического сдвига образца определяли по сигналу молекулярной цепи смеси хлороформа ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\delta = 1,36$  м.у, определяли сигналом смеси молекулярной цепи.



**Рис. 3. <sup>1</sup>H ЯМР-спектр выделенной олеиновой кислоты**

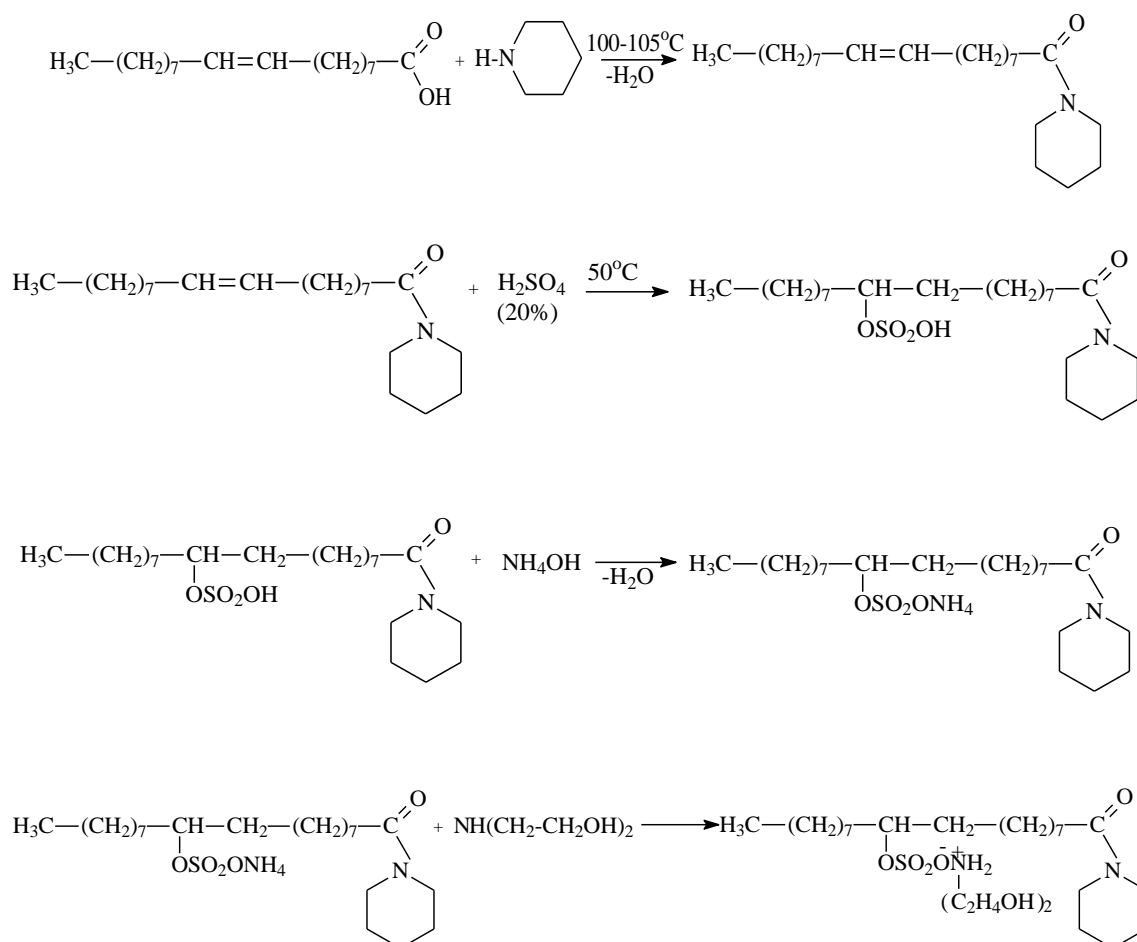
Протоны метильной группы олеиновой кислоты в области 1,2 до 1,3 м.у. наблюдаются в виде триплетов. Сигналом глубокого поглощения в триплетном состоянии в области химического сдвига 2,49 являются линии поглощения всех протонов (СН<sub>2</sub>)<sub>п</sub>-группы в олеиновой кислоте. Таким образом, физико-химические показатели олеиновой кислоты, выделенной криоскопическим методом, определены в соответствии с требованиями ГОСТ 29039-91 (табл.1).

**Таблица 1**

**Физико-химические показатели выделенной олеиновой кислоты**

<b>Названия показателей</b>	<b>Свойства олеиновой кислоты по требованиям ГОСТа 29039-91</b>	<b>Свойства выделенной олеиновой кислоты</b>
Вид	Прозрачная жидкость	Прозрачная жидкость
Запах	Специфический	Специфический
Йодное число г I <sub>2</sub> /100 г	85 - 105	95
Кислотное число мг КОН/г	185 - 200	194
Температура затвердевания, °С	16	12-16
Плотность, г/см <sup>3</sup> (20 °С)		0,8900
Показатель преломления (20 °С)		1,4581

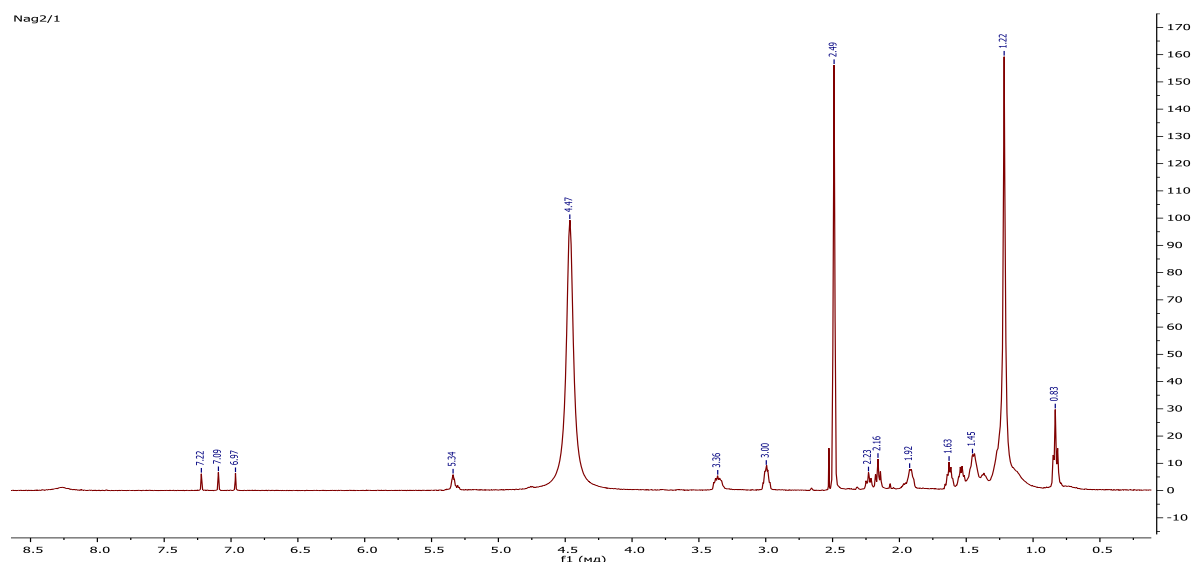
Исследовательская работа в следующем разделе была сосредоточена на синтезе поверхностно-активных веществ на основе олеиновой кислоты и пиперидина. В данном разделе представлены результаты синтеза четвертичных солей на основе пиперидина и олеиновой кислоты. Процесс синтеза проводили в несколько стадий: первая стадия - реакция олеиновой кислоты с пиперидином (1), вторая стадия - сульфатирование полученных соединений серной кислотой (2), третья стадия - реакции NH<sub>4</sub>OH (3) и (НОСН<sub>2</sub>СН<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH (4). Реакцию образования четвертичной аммониевой соли можно выразить следующими схемами:



Строение синтезированной четвертичной аммониевой соли подтверждено методами ИК и  $^1\text{H}$  ЯМР, а также методами высокоэффективной жидкостной хроматографии.

В ИК-спектре проявляются следующие линии поглощения:  $\text{CH}_2$  ( $n \geq 6$ ) в связях С-Н в области  $621 \text{ см}^{-1}$ , линии поглощения метиловых ( $-\text{CH}_3$ ) групп в области  $1386-1392 \text{ см}^{-1}$  в области  $1419 \text{ см}^{-1}$  наблюдались валентные колебания метиленовой ( $-\text{CH}_2$ ) группы. Деформационные колебания в области  $1081 \text{ см}^{-1}$  относятся к ОН группе. Частоты поглощения в области  $1590 \text{ см}^{-1}$ , обусловлены сильными валентными колебаниями группы  $\text{C}=\text{O}$  в области  $850 \text{ см}^{-1}$  подтверждают образование четвертичных солей аммония. Валентные колебания в области  $989 \text{ см}^{-1}$  характерны для пиперидинового кольца. Можно заметить, что частоты колебаний в области  $1626 \text{ см}^{-1}$  образуются за счет взаимодействия групп  $\text{C}=\text{O}$  и  $\text{N}-\text{H}$  с группой  $\text{SOH}$ . Наличие группы  $\text{NH}_4^+$  подтверждается наблюдением частот поглощения в областях  $3052 \text{ см}^{-1}$  и  $3030 \text{ см}^{-1}$ . Из приведенных данных видно, что в реакции синтеза сульфатированных амидов олеиновой кислоты серная кислота связывается по связи  $\text{C}=\text{C}$ , подтверждается наличием характерных для амидов сильных линий поглощения в области  $1258 \text{ см}^{-1}$ .

Также было изучено строение четвертичной аммониевой соли, синтезированной на основе олеиновой кислоты  $^1\text{H}$  ЯМР - методом (рис. 4).



**Рис. 4.  $^1\text{H}$  ЯМР -спектр четвертичной аммониевой соли на основе олеиновой кислоты**

На рис.4 химическое смещение протона N-H - группы в сочетании с сульфогруппой в  $^1\text{H}$  ЯМР - спектре наблюдалось в виде синглетных сигналов в области 1,45–1,92 м.у. Дублетные сигналы протонов, специфичных для пепиридинового кольца, наблюдались в диапазоне 7,09-7,22 м.е.д. Сигналы протонов метиленовой группы пиперидина расположены в области 4,42 - 4,47 м.у. Сигналы протона метиленовой группы, принадлежащие карбонильной группе, наблюдались в областях 2,2-2,4, а химическое смещение протонов метиленовой группы, принадлежащих олеиновой кислоте, наблюдалось в триплетном состоянии в областях 5,34 м.у.

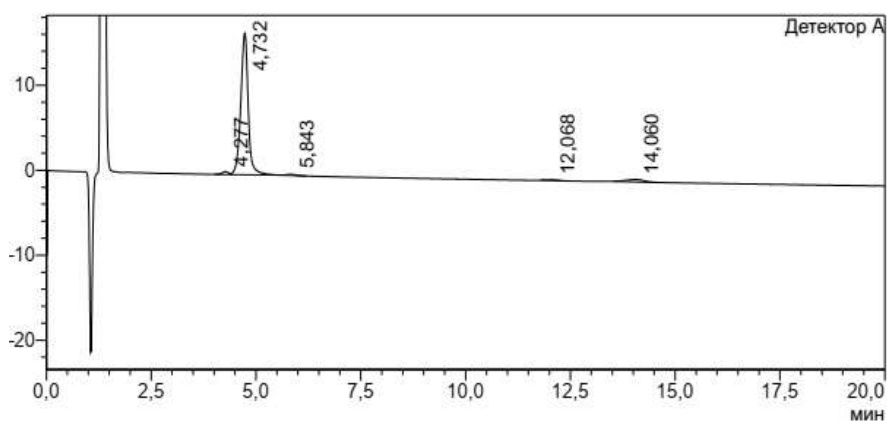
На следующем этапе были представлены результаты исследования методами высокоэффективной жидкостной и ионной хроматографии четвертичной аммониевой соли олеиновой кислоты (табл.2 и рис.5).

**Таблица 2**

**Результаты разделения синтезированных компонентов четвертичных солей на основе пиперидина и олеиновой кислоты в высокоэффективной жидкостной хроматографии**

№ стадий	Название	Время выделения, секунд	Высота, mV	Площадь, mV·мин
1	Продукт первой стадии	1393	479,35	11,20
2	Продукт второй стадии	1358	685,30	16,02
3	Продукт третьей стадии	1336	1111,57	25,98
4	Четвертичная аммониевая соль	1484	2002,30	46,80

Результаты хроматограммы подтвердили, что продукты образуются на всех четырех стадиях в выбранных условиях и что каждый из этих продуктов полностью отделяется от четвертичной соли.



**Рис. 5 Ионообменная хроматография четвертичной соли на основе олеиновой кислоты**

По результатам ионообменной хроматографии ион аммония в синтезированной четвертичной соли высвобождается за 4,73 мин.

Также определены кислотное число и йодное число синтезированной четвертичной соли на основе олеиновой кислоты. По его данным, кислотное число сырья в начальной реакции составляло 175 мг КОН/г, после сульфатирования кислотное число увеличилось до 189 мг КОН/г, а йодное число уменьшилось с 90 мг I<sub>2</sub>/100 г до 0 г. I<sub>2</sub>/100 г. Такое состояние реакции можно объяснить протеканием реакции сульфатирования, полным исчезновением связи С=С в олеиновой кислоте с образованием четвертичной соли.

**Таблица 3**

**Физико-химические показатели синтезированной четвертичной соли на основе пиперидина и олеиновой кислоты**

Формула	Агрегатное состояние	Кислотное число	Йодное число	T <sub>пл</sub> , °С	d <sup>20</sup> <sub>4</sub> , г/см <sup>3</sup>
$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_7-\underset{\substack{\text{OSO}_2\text{ONH}_2 \\ (\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2}}{\text{CH}}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{Piperidine} \end{array}$	жёлтые кристаллы	189	0	112-114	0.962

Образовавшаяся четвертичная соль хорошо растворяется в воде, хлороформе, диэтиловом эфире, метиловом спирте, диметилформамиде.

*Получение композиционного геля на основе лецитина и олеиновой кислоты (ЛОКЕ).* С целью получения экологически чистого и натурального геля в промышленности в качестве эмульгатора было выбрано натуральное лецитиновое сырьё и получен гель, предназначенный для наружного применения в медицине и косметологии. Исследовано влияние температуры, времени реакции и соотношения веществ на процесс гелеобразования. По результатам, представленным в таблице 4, было замечено, что по мере увеличения времени реакции смесь переходила в прозрачное гомогенное гелеобразное состояние.

**Таблица 4**

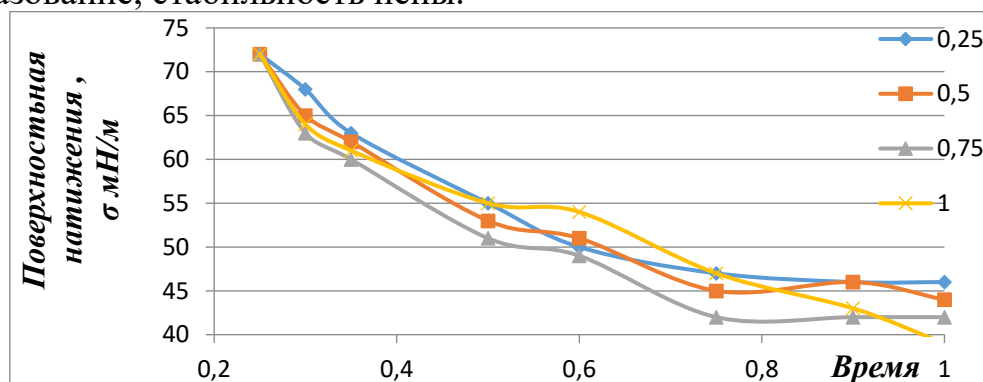
**Влияние времени реакции на гелеобразование, T = 55 °С**

№	Время реакции, мин	Состояние продукта
1	30	Смесь не гомогенна, лецитин полностью не растворён
2	50	Лецитин полностью растворён, двухслойная масса
3	70	Гомогенная масса с непрозрачным видом
4	90	Прозрачная жидкая, однородная гомогенная масса
5	110	Прозрачная, вязкая, гомогенная масса

Определены оптимальные условия процесса гелеобразования на основе олеиновой кислоты и лецитина. При этом были получены оптимальные условия проведения процесса получения прозрачного однородного геля при температуре 55 °С и продолжительности реакции 90 минут. Структуру геля анализировали методами ИК-спектроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа.

Исследования антибактериальных свойств геля проводились в лаборатории «микробиологии и иммунологии» Ташкентского государственного стоматологического института методом *in vitro* на 10 видах микробов (*Esch. Coli* ЛП, *Staph. Aureus*; *St.saprofiticus*; *Staph. Epidermidis*; *Str. Pyogenes*; *Esch. Coli*ЛН; *Proteus*; *Pseudomonas*; *Klebsiella*; *Candida*). Результаты эксперимента показали, что синтезированный композитный гель ЛОКЕ обладает выраженным антибактериальным действием по сравнению стандартными антибиотиками, такими как “Нанохитозан” и “Орлокс”.

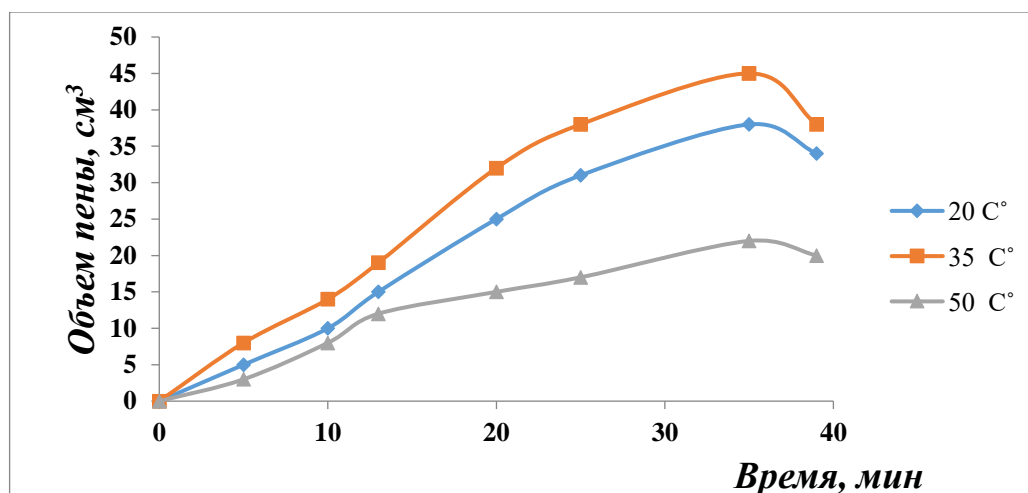
Применение синтезированной четвертичной соли на основе олеиновой кислоты в качестве поверхностно-активного вещества. Синтезированное катионактивное поверхностно активное вещество - четвертичная соль в качестве поверхностно-активного вещества было добавлено в шампунь, производимое фирмой “НАУАТ COSMETIC” при температуре 20°С при разных концентрациях (0,25; 0,5; 0,75; 1) и определены такие качества как поверхностная активность, пенообразование, стабильность пены.



**Рис.6. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации четвертичной соли, моль/л: 0,25; 0,5; 0,75; 1. T = 30 °С**

По результатам анализов определено, что добавление четвертичной соли в состав шампуня-ополаскивателя снижала поверхностное натяжение даже при самой низкой концентрации 0,25 с 72 до 45,81 мН/м, и по сравнению с зарубежным поверхностно-активное вещество, используемым на заводе

доминировала с полной 98%-ной биоразложением. Также изучалось влияние температуры на объем пены. Процесс проводился при 20; 35; 50 °С и полученные результаты приведены на рис. 7.



**Рис.7. Влияние температуры на объем пены: 20; 35; 50 °С.**

На следующем этапе изучали биоразложение, которое является одним из важных факторов при применении поверхностно-активных веществ (ГОСТ 32509-2013). По полученным результатам выявлена биоразлагаемость соли на 98%. Полную биоразлагаемость соли четвертичного аммония можно объяснить тем, что в ее молекуле присутствуют различные функциональные группы, синтезированные на основе натурального подсолнечного масла.

**Таблица 5**

**Свойства синтезированных солей четвертичного аммония и эталонных поверхностно-активных веществ**

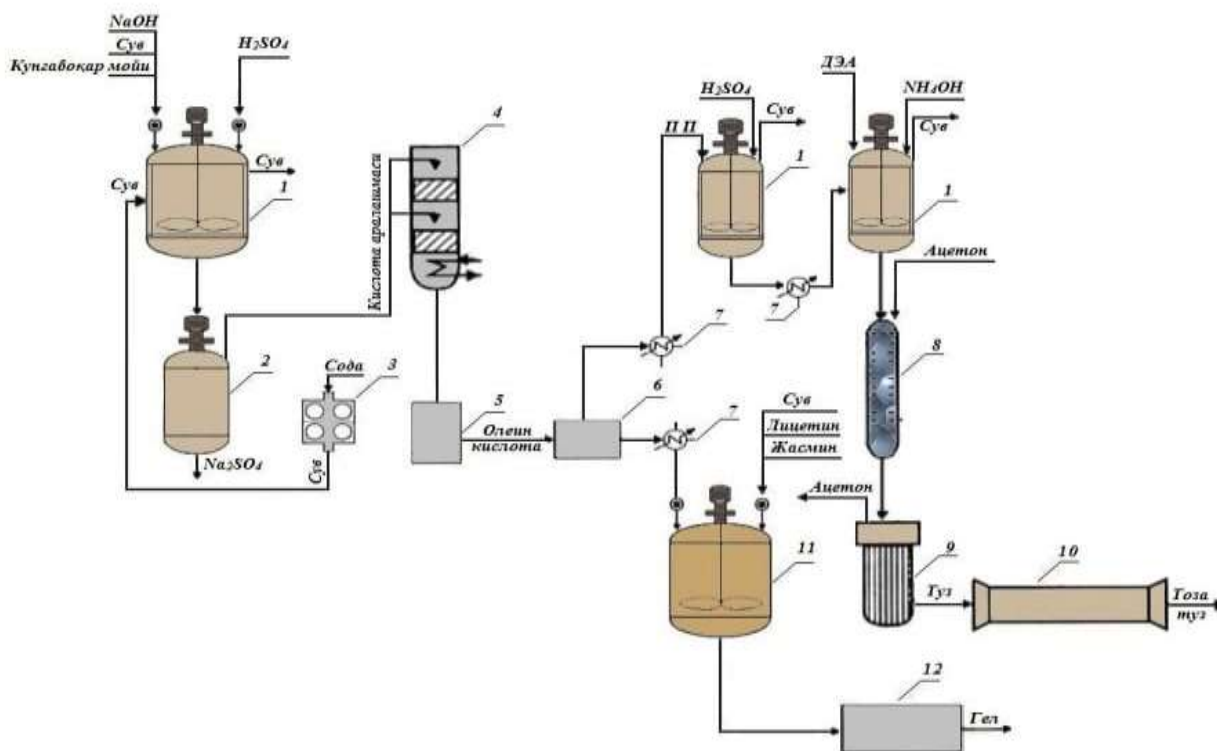
Название веществ	Масса веществ, гр	Себестоимость, сум	$\sigma$ , мН/м	Объем пенообразования, см <sup>3</sup>	Биоразлагаемость, мг/дм <sup>3</sup>	Для 1 тонны
Синтезированная соль четвертичного аммония на основе олеиновой кислоты	1000	17000	72-45,81	45	98 %	29,4 млн
Бифасил, Германия, фирма "Bass"	1000	65000	71-44,62	48	60 %	65,1 млн

На основании всех вышеизложенных результатов было проведено сравнение свойств синтезированной соли аммония со свойствами и экономической эффективностью стандартного поверхностно-активного

вещества “BEFASIL”, используемого в настоящее время для шампуней и кондиционеров (табл. 5).

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что стоимость четвертичной аммониевой соли, синтезированной на основе олеиновой кислоты, значительно ниже стоимости импортируемого из-за рубежа поверхностно-активного вещества «Бифасил», а уровень биоразложения значительно выше.

В результате описанных выше исследований была предложена комбинированная технологическая схема извлечения олеиновой кислоты из подсолнечного масла и получения поверхностно-активного вещества и композиционного геля на основе «ЛОКЕ» выделенной олеиновой кислоты.



1- реактор с мешалкой; 2-отделитель; 3-нейтрализатор; 4-холодильник;  
5- отстойник; 6- сборник; 7- насос дозатор; 8-кристаллизатор; 9-отпарная колонна; 10-сушильный аппарат; 11- реактор; 12-сборник.

**Рис.8 Комбинированная технологическая схема получения олеиновой кислоты и его производных из подсолнечного масла.**

На первом этапе в стальном реакторе смешения (1) подсолнечное масло гидролизуют с расчетным количеством 30-40% раствора едкого натра. Процесс омыления проводят при температуре 85-90 °С. Натриевую соль полученной олеиновой кислоты (мыло) отделяют и прекращают загрузку серной кислоты. При этом реакционная масса разделяется на два слоя. Образование жирных кислот. также можно обнаружить окрашиванием индикаторной лакмусовой бумаге в красный цвет. Полученную смесь настаивали в течение 15 минут, и отделяли слой сульфата натрия и высших жирных кислот. Сульфатную воду отделяют от реакционной среды. Этот сульфат натрия можно использовать при подготовке пульпы для производства цемента или для процессов производства

минеральных удобрений. Полученную смесь жирных кислот промывают водой и направляют в реактор (4), где смесь охлаждают до температуры  $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Фракцию охлажденной смеси нагревают при температуре  $16\text{ }^{\circ}\text{C}$  и образующуюся жидкую фракцию, т.е. направляют в отстойник (5), затем в сборник (6) и (7) насосом направляют на следующую ступень с помощью насоса дозатора.

На второй стадии отделившуюся олеиновую кислоту направляют в реактор (2), куда добавляют расчетное количество пиперидина и нагревают при перемешивании, при достижении температуры  $102-105\text{ }^{\circ}\text{C}$  происходит выделение воды. Затем смесь слегка охлаждают и добавляют 20% серной кислоты и нагревали при перемешивании в течение 4 ч при  $45-50^{\circ}\text{C}$  и в реакционную смесь добавляли расчетное количество гидроксида аммония и диэтаноламина и образующиеся кристаллы четвертичных солей промывали ацетоном в 4 ёмкости (8) и выпарили избыток растворителя в отпарной колонне (9) и сушили в сушильном аппарате (10).

На третьей стадии олеиновая кислота из сборника (6) направляется в реактор смешения с помощью насоса-дозатора. Туда же добавляют дистиллированную воду и лецитин и нагревают смесь при  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  при постоянном перемешивании в течение 20 минут до. Реакционную массу охлаждают до комнатной температуры и добавляют эфирное масло-жасмин для придания душистого запаха в количестве 5% от общей массы полученного композиционного геля. Готовый композитный гель отправляется на упаковку.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Олеиновую кислоту выделяли криоскопическим методом из подсолнечного масла первичной обработки, являющегося основной продукцией АО «UCHQO'RG'ON-YOG'». Качество и количество свободных жирных кислот в подсолнечном масле определяли с помощью хроматографии. Определены концентрация серной кислоты в процессе разделения и количество по отношению к общей массе масла. Строение выделенной олеиновой кислоты подтверждено методами ИК,  $^1\text{H}$  ЯМР - спектроскопии, высокоэффективной жидкостной хроматографии.

2. Исследован каждый этап процесса синтеза четвертичных солей на основе выделенной олеиновой кислоты и пиперидина. Промежуточные продукты и структура четвертичной соли, образующиеся на каждой стадии, подтверждены ИК-,  $^1\text{H}$  ЯМР- спектроскопии и методами высокоэффективной жидкостной и ионной хроматографии.

3. Определены процессы получения композиционного геля ЛОКЕ для применения в косметологии и медицине на основе выделенных олеиновой кислоты и лецитина, изучено влияние соотношения сырья и температуры на процесс гелеобразования. Структура полученного геля подтверждена методами ИК-, УФ-спектроскопии, высокоэффективной жидкостной хроматографии и элементного анализа.

4. Микробиологическую чистоту и антибактериальную активность геля ЛОКЕ определяли методом *in vitro* на 10 видах микробов в лаборатории “Микробиология и иммунология” Ташкентского стоматологического института. Установлено, что синтезированный гель ЛОКЕ обладает выраженным антибактериальным действием по сравнению со стандартными антибиотиками, такими как “Нанохитозан” и “Орлокс”, и рекомендован для наружного применения при кожных заболеваниях.

5. Определена поверхностная активность синтезированной четвертичной соли при различных концентрациях (0,25; 0,5; 0,75; 1) в том числе выявлено : снижение поверхностного натяжения, изучены свойства пенообразования и биоразложения. Обнаружено снижение поверхностного натяжения даже при меньшей 0,25% концентрации с 72 до 41 н/м и полное биоразложение.

6. Предложена комбинированная технологическая схема выделения олеиновой кислоты из подсолнечного масла и получение на основе выделенной олеиновой кислоты поверхностно-активных веществ и композиционного геля «ЛОКЕ».

**TASHKENT CHEMICAL-TECHNOLOGICAL INSTITUTE**

**MATKARIMOVA NIGORA SAGDULLAEVNA**

**TECHNOLOGY FOR THE PRODUCTION OF HIGH OIL ACIDS**

**02.00.14 - Technology of organical compounds and materials on their base**

**DISSERTATION ABSTRACT OF THE DOCTOR OF PHILOSOPHY (PhD)  
BY TECHNICAL SCIENCES**

**Tashkent - 2022**

**The theme of dissertation Doctor of Philosophy (PhD) was registered by Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan under number of B2019.4.PhD/T1402**

The dissertation has been carried out at the Tashkent Chemical Technological Institute.

The abstract of dissertation in three languages (Uzbek, Russian and English (resume)) is available on line [www.tkti.uz](http://www.tkti.uz) and on the website of information-educational portal «ZiyoNet»[www.ziyo.net](http://www.ziyo.net)

**Scientific supervisor:**

**Maksumova Oytura Sitdikovna**  
Doctor of chemical science, professor

**Official opponents:**

**Kodirov Tulkin Jumaevich**  
Doctor of technical science, professor

**Karimov Rikhsivoy Kuchkorovich**  
Doctor of technical science, professor

**Leading organization:**

**Tashkent state technical university named after  
Islam Karimov**

The defense of the dissertation will be held «\_\_\_\_\_» on «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ in 2022 at the meeting of the Scientific Council DSc.03.30.12.2019.T.04.01 at the Tashkent chemical-technological institute (Address: 100011, Tashkent, A.Navai street, 32, tel.: (99871) 244-79-20), fax: (99871) 2447917, e-mail: [tkti\\_info@edu.uz](mailto:tkti_info@edu.uz)).

The dissertation has been registered at the Information Resource Center (IRC) of the Tashkent chemical-technological institute (Address: 100011, Tashkent, A.Navai street, 32, tel.: (99871) 244-79-20), fax: (99871) 2447917, e-mail: [tkti\\_info@edu.uz](mailto:tkti_info@edu.uz)).

The abstract of the dissertation is distributed on «\_\_\_\_\_» on «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ in 2022 protocol at the register № \_\_\_\_\_ dated «\_\_\_\_\_» on «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ in 2022.

**S.M.Turabdjano**

Chairman of the scientific council  
awarding scientific degrees,  
doctor of technical sciences, professor

**Kh.I.Kadirov**

Scientific secretary of the scientific council  
awarding scientific degrees,  
doctor of technical sciences, professor

**G.Rakhmonberdiyev**

Chairman of the scientific seminar at scientific  
council on awarding of scientific degrees,  
doctor of chemical sciences, professor

## INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

**The aim of the study** is to isolate free fatty acids, in particular oleic acid from sunflower oil and develop a technology for obtaining its derivatives.

**The object of the study** was sunflower oil of «Uchkurgan Yog Moy» JSC, oleic acid extracted from it, piperidine, lecithin, sulfuric acid.

**The scientific novelty** of the research consists of the following:

isolated by cryoscopic method at low temperatures (-12°C) free oleic acid from sunflower oil;

the optimal conditions for the reaction of the formation of quaternary salts based on the amidation of the isolated oleic acid with piperidine, sulfation with sulfuric acid and ammonium hydroxide, as well as the quaternization reaction with diethanolamine are substantiated;

washing, softening and emulsifying properties of the quaternary salt is justified by calculating the amount of hydrophilic-lipophilic balance according to the Davis method;

surface tension properties were determined at various concentrations of the synthesized quaternary salt, foaming and biodegradation, a decrease in surface area from 72 to 41 N/m at a low concentration of 0.25% and biodegradability of 98% were proved;

the emulsifying effect of lecithin on the process of joining the hydrophilic and hydrophobic phases of the gel molecule without the formation of a layer is substantiated;

a technology has been developed for obtaining free fatty acids and their derivatives using local raw materials.

**Implementation of the research results.** Based on scientific results obtained in the development and application of higher fatty acid isolation technology, production of high-quality biodegradable surfactants:

oleic acid extraction technology has been introduced in the production of «UCHQO'RG'ON-YOG'» JSC (certificate of «UCHQO'RG'ON-YOG'» JSC dated December 02, 2021 No. 413). As a result, it was possible to obtain free oleic acid from the primary processing oils of local sunflower seeds.

the technology of sulfoamidation of isolated oleic acid has been introduced into the production of «HAYAT COSMETICS» LLC (certificate of «UCHQO'RG'ON-YOG'» JSC dated December 02, 2021 No. 413). As a result, it was possible to replace the imported synthetic component "BEFASIL" with a surfactant with high natural and biodegradability.

the technology for obtaining the antimicrobial active antibacterial gel «LOKE» based on oleic acid and lecithin has been introduced into the production of «AgroKimyo Standard» LLC (certificate of «UCHQO'RG'ON-YOG'» JSC dated December 02, 2021 No. 413). As a result, it became possible to produce an effective drug for external use.

**The structure and volume of the thesis.** The structure of the dissertation consists of an introduction, four chapters, a conclusion, a list of references, applications. The volume of the dissertation is 129 pages.

Эълон қилинган ишлар рўйхати

## Список опубликованных работ

### List of published works

#### I бўлим

1. Маткаримова Н.С., Максумова О.С. Изучения процесса сульфирования олеиновой кислоты //Ўзбекистон композицион материаллар илмий техникавий ва амалий журнали, №2 /2019 й. 93-95 бет (02.00.00. №4)
2. Matkarimova N.S., Maksumova O.S. О синтезе на основе олеиновой кислоты и гексаметилдиамина //Ўзбекистон композицион материаллар илмий техникавий ва амалий журнали, 2020. -№1, -С. 103-106. (02.00.00. №4)
3. Маткаримова Н.С., Максумова О.С. Антибактериальная активность композитного препарата, содержащего олеиновую кислоту //Universum: химия и биология Выпуск: 9(75) Сентябрь 2020. ISSN: 2311-5459 DOI: 10.32743/UniChem.2020.75.9, 62-65 с. (02.00.00; №1)
4. Matkarimova N.S., Maksumova O.S., Matkarimov S.T. and Marjorie L.B. (2020) Synthesis and study of amide solein based on oleic acid and piperidine //Technical science and innovation: Vol. 2020: Iss. 2, Article 2 (02.00.00. №11)

#### II бўлим (II часть; part II)

5. Matkarimova N.S., Maksumova O.S. Synthesis and study of antibacterial activity of licithin organogel with (OA) under invitro conditions //Scopus Journal of Critical Reviews., 2020. -Vol 7. -Issue 7. -P. 58-63 (№3, Scopus IF-1.27)
6. Маткаримова Н.С., Максумова О.С. Выделение жирных кислот из подсолнечного масла. Техник ва ижтимоий-иқтисодий фанлар сохаларининг муҳим масалалари Республика Олий ўқув юртлараро илмий ишлар тўплами № 9, Тошкент, 2019. –Б. 78-80.
7. Маткаримова Н.С., Максумова О.С. Синтез и изучение процесса эпоксицирования олеиновой кислоты. Технология органических веществ. Материалы докладов 84-й научно-технической конференции, посвященной 90-летию юбилею БГТУ и Дню белорусской науки (с международным участием)3-14 февраля. Минск- 2020. –235 с.
8. Маткаримова Н.С., Маткаримов З.Т. Изучение микробиологическую чистоту геля, синтезированного на основе олеиновой кислоты и лецитина. Министерство здравоохранения Украины министерство образования и науки украины национальный фармацевтический Университет кафедра фармакотерапии IV-международная научно-практическая конференция «лекарства - человеку. Современные проблемы фармакотерапии и назначения лекарственных средств», посвященная 35-летию кафедры фармакотерапии (12-13 марта 2020 г.)
9. Маткаримова Н.С., Максумова О.С. Синтез сложных эфиров жирных кислот на основе отхода шуртанского газо-химического комплекса. Инновационное развитие нефтегазовой отрасли, современная энергетика и их актуальные проблемы. Материалы международной конференции 26 май, 2020 г.Ташкент. –522 с.

10. Маткаримова Н.С., Максумова О.С. Получение солей амидов на основе олеиновой кислоты. Инновационное развитие нефтегазовой отрасли, современная энергетика и их актуальные проблемы. Материалы международной конференции 26 май, 2020 г. Ташкент. –522 с.

11. Болтабоева К.Ш. Маткаримова Н.С., Рахимова Я.А. Определение антимикробной активности композитного препарата органогель в наноструктуре. Фармацевтика соҳасининг бугунги ҳолати: Муоммолар ва Истикболлар (Халқаро илмий -амалий анжуман), 2020. –Б. 388-359.

12. Болтаева К.Ш, Маткаримова Н.С, Нуралиева Х.С. Определение микробиологической чистоты лецитиновой композиции. Абу Али Ибн Сино: Инсон саломатлиги ва Экология Халқаро илмий-амалий видео конференция. 2020 й. –208 б.

13. Маткаримова Н.С, Максумова О.С. Сульфированный продукт олеиновой кислоты. Кимё-технология фанларининг долзарб муоммолари. Республика илмий ва амалий анжумани, 2021. –91 б.

14. Маткаримова Н.С, Максумова О.С., Таджиева Ш.А., Миркомиллов Ш.М. Тўйинмаган ёғ кислоталарнинг органик синтезда қўлланилиши. Нефть ва газ комплексида бурғилаш, қазиб олиш ва қайта ишлаш жараёнларининг замонавий технологиялари. Республика илмий-техник анжумани, 2018, 20- 21 апрель. –Б. 327-329.

15. Маткаримова Н.С., Максумова О.С., Сатторов Н.У. Махаллий хом ашёлар асосида ёғ кислоталарининг хоссаларини ўрганиш. Табиий бирикмалардан қишлоқ хўжалигида фойдаланиш истиқболлари (хорижий мутахассислар иштирокида) Республика илмий аалий анжумани. Гулистон-2018 йил 25-26май. –Б. 211-213.

16. Маткаримова Н.С., Максумова О.С., Таджиева Ш.А. Выделение жирных кислот из подсолнечного масла. Актуальные вопросы в области технических и социально-экономических наук. Республиканский межвузовский сборник научных трудов, 2019. –С. 79-80.

Автореферат «Кимё ва кимё технологияси» журнали таҳририятида таҳрирдан ўтказилиб, ўзбек, рус ва инглиз тилларидаги матнлар ўзаро мувофиқлаштирилди.

Бичими: 84x60 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. «Times New Roman» гарнитураси.  
Рақамли босма усулда босилди.  
Шартли босма табағи: 3. Адади 100. Буюртма № 240.







