

**FARG‘ONA DAVLAT UNIVERSITETI**  
**HUZURIDAGI ILMIY DARAJA BERUVCHI**  
**PhD.03/30.12.2019.K.05.01 RAQAMLI ILMIY KENGASH**

---

**FARG‘ONA DAVLAT UNIVERSITETI**

**KARIMOV SHERALI XASANOVICH**

**TABIIY XOMASHYOLARDAN XITUZAN OLISH VA UNI  
MODIFIKATSIYALASH**

**02.00.10 - Bioorganik kimyo**

**KIMYO FANLARI bo‘yicha falsafa doktori (PhD)  
dissertatsiyasi AVTOREFERATI**

**Farg‘ona – 2024**

**Kimyo fanlari bo‘yicha falsafa (PhD) doktori dissertatsiyasi  
avtoreferati mundarijasi**

**Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD) по  
химическим наукам**

**Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD) on chemical  
sciences**

**Karimov Sherali Xasanovich**

Tabiiy xomashyolardan xitozan olish va uni modifikatsiyalash ..... 3

**Каримов Шерали Хасанович**

Получение хитозана из природного сырья и его модификация ..... 21

**Karimov Sherali**

Preparation of chitosan from natural raw materials and its modification ..... 39

**E‘lon qilingan ishlar ro‘uxati**

Список опубликованных работ

List of published works ..... 42

**FARG‘ONA DAVLAT UNIVERSITETI**  
**HUZURIDAGI ILMIY DARAJA BERUVCHI**  
**PhD.03/30.12.2019.K.05.01 RAQAMLI ILMIY KENGASH**

---

**FARG‘ONA DAVLAT UNIVERSITETI**

**KARIMOV SHERALI XASANOVICH**

**TABIIY XOMASHYOLARDAN XITUZAN OLISH VA UNI  
MODIFIKATSIYALASH**

**02.00.10 - Bioorganik kimyo**

**KIMYO FANLARI bo‘yicha falsafa doktori (PhD)  
dissertatsiyasi AVTOREFERATI**

**Farg‘ona – 2024**

**Falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi mavzusi O‘zbekiston Respublikasi Oliy ta’lim, fan va innovatsiyalar vazirligi huzuridagi Oliy attestatsiya komissiyasida B2024.2.PhD/K788 raqam bilan ro‘yxatga olingan.**

Doktorlik dissertatsiyasi Farg‘ona davlat universitetida bajarilgan.

Dissertatsiya avtoreferati uch tilda (o‘zbek, rus, ingliz (rezyume)) Ilmiy kengash veb-sahifasida (www.fdu.uz.ilmiy-kengash) va «Ziyonet» Axborot-ta’lim portalida (www.ziyonet.uz) joylashtirilgan.

**Ilmiy rahbar:**

**Xaitbayev Alisher Xamidovich**  
kimyo fanlari doktori, professor

**Rasmiy opponentlar:**

**Aripova Salimaxon**  
kimyo fanlari doktori, professor

**Mo‘minjonov Mirjalol Muqimjon o‘g‘li**  
kimyo fanlari doktori, dotsent

**Yetakchi tashkilot:**

**Qo‘qon davlat pedagogika instituti**

Dissertatsiya himoyasi Farg‘ona davlat universiteti huzuridagi PhD.03/30.12.2019.K.05.01 raqamli Ilmiy kengashning 2024-yil «\_\_\_» \_\_\_\_\_ soat \_\_\_\_ dagi majlisida bo‘lib o‘tadi. (Manzil: 150100, Farg‘ona viloyati Farg‘ona shahri, Murabbiylar ko‘chasi, 19-uy. Tel.: (998973) 244-44-02; faks: (99873) 244-44-93; e-mail: fardu-info@umail.uz).

Dissertatsiya bilan Farg‘ona davlat universiteti Axborot-resurs markazida tanishish mumkin (\_\_\_\_\_ raqami bilan ro‘yxatga olingan). (Manzil: 150100, Farg‘ona sh., Murabbiylar ko‘chasi., 19. Tel.: (99873) 244-44-02, faks (99873) 244-44-93, e-mail: fardu-info@umail.uz).

Dissertatsiya avtoreferati 2024-yil «\_\_\_» \_\_\_\_\_ kuni tarqatildi.

(2024-yil «\_\_\_» \_\_\_\_\_ dagi \_\_\_\_\_ raqamli reestr bayonnomasi).

**V.U.Xo‘jayev**

Ilmiy daraja beruvchi  
Ilmiy kengash raisi, k.f.d., professor

**Sh.Sh.Turg‘unboyev**

Ilmiy daraja beruvchi Ilmiy kengash  
ilmiy kotibi, k.f.f.d (PhD)

**Sh.V.Abdullayev**

Ilmiy daraja beruvchi  
Ilmiy kengash qoshidagi Ilmiy  
seminar raisi, k.f.d., professor

## **KIRISH (falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi annotatsiyasi)**

**Dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zarurati.** Jahonda yildan yilga polimer materiallarga boʻlgan talab hamda qiziqish tobora ortib bormoqda. Ulardan tibbiyot, farmatsevtika, oziq-ovqat va qishloq xoʻjaligining turli sohalarida keng miqyosda foydalanilmoqda. Polimer moddalar orasida tabiiy polimerlar esa alohida ahamiyat kasb etadi. Jumladan, biopolimerlar orasida xitin moddasi va uning deatsetillangan hosilasi boʻlgan xitozandan olinadigan mahsulotlarga talabning ortib borishi ularning yangi, istiqbolli hamda davomli xomashyo manbalarini izlash hamda tahlil qilishga boʻlgan harakatlarni ham ortishiga olib kelmoqda. Shundan kelib chiqib aminopolisaxaridlarning asosiy manbalari boʻlgan turli qisqichbaqasimonlar, mitsellial zamburugʻlar bilan bir qatorda hasharotlardan ham alternativ xomashyo sifatida barqaror foydalanish juda muhim ahamiyat kasb etadi.

Dunyoda xomashyolardan xitin va xitozan ajratib olish, ular asosida tirik organizmlar uchun zararsiz, biologik jihatdan moslashuvchan, bioparchalanuvchan hosilalar sintez qilish ishlari amalga oshirilmoqda. Xitin va xitozan asosida olingan birikmalar mikroblar, bakteriya va zamburugʻlarga qarshi ham yuqori faolliklarni namoyon qiladi. Bundan tashqari, gʻovakli gidrogellar, aerogellar va sorbent xususiyatli hosilalari ham mavjud. Ushbu tadqiqotlar doirasida aminopolisaxarid xitozanni olishning takomillashtirilgan, qulay hamda arzon reagentlarga asoslangan usullarini ishlab chiqish, xitozan asosida yaxshilangan xususiyatlarga ega hosilalarni sintez qilish hamda amaliyotga joriy etish ishlariga alohida eʼtibor qaratilmoqda.

Respublikamizda mahalliy va tabiiy manbalar asosida import oʻrnini bosuvchi mahsulotlar olish, sanoatning turli tarmoqlarida ulardan keng doirada samarali foydalanish orqali esa tuproq va atrof-muhit ekologiyasini tubdan yaxshilash masalalariga katta eʼtibor berilmoqda. Oʻzbekiston Respublikasi Vazirlar Mahkamasining 2023-yil 14-yanvardagi “Oʻzbekiston Respublikasi Investitsiya dasturini shakllantirish va amalga oshirish toʻgʻrisida”gi № 16-sonli qarorida mahalliy, tabiiy, mineral xomashyolardan unumli foydalanishga doir bir qator muhim vazifalar belgilab berilgan. Bu borada xitozan biopolimerini olishda ham alternativ xomashyo manbalarini kengaytirish, xitin ajratib olish usullarini takomillashtirish, foydalanish imkoniyatlari yuqori boʻlgan xitozan hosilalarini sintez qilish usullarini ishlab chiqish hamda olingan mahsulotlardan sanoatning turli tarmoqlarida foydalanishga doir olib borilayotgan ilmiy-amaliy izlanishlar muhim ahamiyatga ega.

Oʻzbekiston Respublikasi Prezidentining 2016-yil 24-oktyabrdagi PQ-2640-sonli “Oʻsimliklarni himoya qilish va qishloq xoʻjaligiga agrokimyoviy xizmatlarni koʻrsatish tizimini takomillashtirish chora-tadbirlari toʻgʻrisida”gi Qarori, 2017-yil 20-apreldagi PQ-2911-sonli “Respublika farmatevtika sanoatini jadal rivojlantirish uchun qulay shart-sharoitlar yaratish chora-tadbirlari toʻgʻrisida”gi Qarori, 2021-yil 15-iyuldagi PF-6262-sonli “Respublika oʻsimliklar karantini va himoyasi tizimini tubdan takomillashtirish chora-tadbirlari toʻgʻrisida”gi Farmoni, 2022-yil 24-yanvardagi PQ-99-sonli “Respublikada ishlab

chiqarishni rivojlantirish va sanoat kooperatsiyasini kengaytirishning samarali tizimini yaratish chora-tadbirlari to'g'risida"gi Qarori hamda mazkur faoliyatga tegishli boshqa me'yoriy-huquqiy hujjatlarda belgilangan vazifalarni amalga oshirishda ushbu dissertatsiya tadqiqoti muayyan darajada xizmat qiladi.

**Tadqiqotning respublika fan va texnologiyalari rivojlanishining ustuvor yo'nalishlariga bog'liqligi.** Mazkur tadqiqot respublika fan va texnologiyalar rivojlanishining VII. Kimyo, kimyo texnologiyalari va nanotexnologiyalar ustuvor yo'nalishlariga muvofiq bajarilgan.

**Muammoning o'rganilganlik darajasi.** Bugungi kunda dunyoning ko'plab mamalakatlarida o'zlarida mavjud bo'lgan tabiiy xomashyolar asosida xitin, undan esa xitozan olish hamda xitozanni turli modifikatsiyalarini sintezlash, olingan mahsulotlarni biologik faolliklarini va ishlatilish sohaslarini aniqlashga qaratilgan izlanishlar olib borilmoqda.

Bu sohada chet ellik olimlar – xitozanni gammarus qichqichbaqasidan ajratib olish usullari (E.G. Kubenko), xitozan asosida metal kompozitsiyalarini olishning yangi usullarini ishlab chiqish va tuzilishini o'rganish (R.S.Margarita), xitozan oligomerlarini molekulyar massasini aniqlash (E.I.Cherkasova va boshqalar), xitinning deatsetillanish darajasini aniqlash usullari (P.V. Sivashankari, Yu.A.Kuchina va boshqalar), turli membranalar olish (W.Y.Yang, M.Thirumavalavan, J.F.Lee), gidrogellar olish (T.M.Don, A.I.Trapani, I.M.Lipatova, R.L.Sharma, M.O.Franko, M.J.Alonso, Sh.N.Bashir, A.V.Ilina, E.R.Kenawy), xitozanga asoslangan nanozarralar olish (S.S. Das), mikrozzarralar olish (A.N. Narayanan, V.P. Mantripragada), xitozanning turli reagentlar bilan boshqa hosilalari (alkil, atsil, sulfo)ni olish (K.A. Skryabin, K.V. Kurita, S.S. Hirano, M.M. Zhang, H. I. Sashiwa, A.E. Mochalova), xitozan va uning hosilalarini biologik faolliklarini o'rganish (T.H. Hahn, M.S. Nishimura, T.L. Sukpaita, I.N. Sugiyama, Y.S. Murata, W.K. Jung, E.P. Repo), plyonkalar olish (Y.X. Xu, G.V. Abilova, E.B. Chernisheva, W.X. Zang) va boshqa ko'plab yo'nalishlarda ilmiy-amaliy tadqiqotlar olib borishgan.

Yurtimizda ushbu sohaning rivojiga akademik S.Sh.Rashidova rahbarligidagi V.O. Kudyshkin, N.R. Voxidova, A.A. Ataxanov, N.Sh. Ashurov, R.Yu. Millusheva va boshqa tadqiqotchilarning xizmati beqiyosdir. Ularning izlanishlari tut ipak qurti g'umbagi (*Bombyx mori*)dan xitin ajratib olish, uni xitozanga aylantirish va u asosida qishloq xo'jaligida o'simlik urug'lariga ishlov berishda ishlatiluvchi polimer preparatlari (UZXITAN), nanoo'lchamli xitozan va uning kompozitlari, nanotolalar, karboksimetillangan xitozan olish va ularning biologik faolliklarini o'rganishga qaratilgan. G.A. Ixtiyarova, F.M. Nurutdinova, N.F. Habibullayevalar nobud bo'lgan asalarilar (*Apis mellifera*)dan xitozan olish, xitozandan olingan kompozitlarning antibakterial, antimikrob xossalarini o'rganishga o'z hissalarini qo'shib kelmoqdalar. A.K. Baykulov tomonidan termik kuyish jarohatlarini davolashda xitozan hosilalaridan regeneratsion vosita sifatida foydalanishga doir ilmiy izlanishlar olib borilmoqda.

Ushbu tadqiqotlarning uzviy davomi sifatida xitozan olishni alternativ xomashyolaridan foydalanish va har bir bosqichning optimal sharoitlarini aniqlash, ajratib olingan xitozanning deatsetillanish darajasini, molekulyar massasini topish,

uning N-atsil hosilalarini sintezlash, sinezning optimal sharoitlarini tanlash yuzasidan olib boriladigan ishlarni keltirish mumkin. Shuning uchun olingan xitozanlar va ularning hosilalarini bir qator fizik tadqiqot usullaridan foydalanib o'rganish, qishloq xo'jaligi uchun istiqbolli moddalarni maqsadli sintezini amalga oshirish nuqtai nazaridan maqsadga muvofiqdir.

**Dissertatsiya mavzusining dissertatsiya bajarilgan oliy ta'lim muassasasining ilmiy-tadqiqot ishlari bilan bog'liqligi.** Dissertatsiya tadqiqoti Farg'ona davlat universiteti kimyo kafedrasida ilmiy tadqiqot ishlari rejasining "Tabiiy birikmalardan biologik faol moddalar ajratib olish" mavzusidagi fundamental izlanishlari doirasida bajarilgan.

**Tadqiqotning maqsadi** mahalliy xomashyolardan xitin ajratib olish, ajratib olishning optimal sharoitlarini tanlash, xitin asosida olingan xitozanning ayrim dikarbon kislota va anhidridlar bilan modifikatsiyalash hamda olingan mahsulotlarni fizik-kimyoviy xossalari aniqlashdan iborat.

**Tadqiqotning vazifalari:**

Respublikamizda tabiiy holda ko'p uchraydigan *Melolontha melolontha*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Eurygaster integriceps*dan xitin ajratib olish, ajratib olishning optimal sharoitini tanlash;

xitinni xitozanga aylantirish, xitozan moddasini olishda har bir bosqichning optimal sharoitlarini, olingan xitozanning deatsetillanish darajasini hamda molekulyar massasini aniqlash;

xitozanning oksalat, malon, qahrabo, glutar, adipin kislotalar, malein anhidrid, EDTA, olma, limon kislotalari hamda tereftal kislota bilan N-atsil hosilalarini sintez qilish;

atsillash reaksiyalarining borishiga, olinadigan mahsulot unumiga ta'sir ko'rsatadigan asosiy omillar – reagentlarning miqdor nisbati, harorat, vaqt, erituvchilarning xususiyatlaridan kelib chiqib maqbul sharoitlarini tanlash;

sintez qilingan moddalarning tarkibi, tuzilishi hamda ayrim xossalari zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqot usullari yordamida tasdiqlash;

sintez qilingan xitozan hosilalarini amaliyotga joriy qilish sohalarini aniqlash.

**Tadqiqotning obyekti** sifatida mahalliy xomashyolar may qo'ng'izi (*Melolontha melolontha*), kolorado qo'ng'izi (*Leptinotarsa decemlineata*), zararli xasva qandalasi (*Eurygaster integriceps*) olingan.

**Tadqiqotning predmeti** xitin va xitozan aminopolisaxaridlari, xitozanning N-atsil hosilalari sintezi va ularning fizik-kimyoviy xossalari hisoblanadi.

**Tadqiqotning usullari.** Ultrabinafsha (UB), infraqizil (IQ), <sup>1</sup>H YaMR, <sup>13</sup>C YaMR spektroskopiya, skanerlovchi elektron mikroskopiya (SEM), rentgen diffraksiya (XRD), termogravimetrik analiz (TGA), differensial skanerlovchi kalorimetriya (DSC), induktiv bog'langan plazmali mas-spektrometriya (ICP-MS) dan foydalanilgan.

**Tadqiqotning ilmiy yangiligi** quyidagilardan iborat:

ilk marta tabiiy va mahalliy xomashyo manbalaridan xitin moddalari ajratib olingan, ularning polimorf shakllari isbotlangan;

xitin ajratib olishning klassik usuliga delipidlash bosqichini qo'shish orqali

takomillashtirilgan usul ishlab chiqilgan;

xitozanning 10 ta yangi N-atsil hosilalari sintez qilingan, reaksiyalarning amalga oshishi va mahsulot unumi turli omillarga bog'liqligi, olingan birikmalarning kimyoviy tuzilishlari turli xil zamonaviy fizik-kimyoviy usullar yordamida isbotlangan;

xitozan asosidagi gidrogellarning xossalari, suvni ushlab qolish qobiliyati, o'simlik urug'i hamda ildiziga suv va unda erigan moddalarni yetkazib berish xususiyatlari turli fizik-kimyoviy usullar yordamida isbotlangan;

olingan gidrogellarni qo'llash orqali ularning ayrim o'simlik urug'larining unib chiqish vaqtiga ijobiy ta'sir ko'rsatishi aniqlangan.

**Tadqiqotning amaliy natijalari** quyidagilardan iborat:

*Melolontha melolontha*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Eurygaster integriceps* lardan xitin ajratib olishning hamda xitozanga aylantirishning samarali usuli ishlab chiqilgan;

*Melolontha melolontha* dan xitin, undan esa yuqori unumda deatsetillanish darajasi yuqori xitozan olish usuli va me'yoriy-texnik hujjatlar ishlab chiqilgan;

xitozan asosida sintez qilingan N-atsil hosilalarni gidrogellik xossalari tekshirilganda xitozanning tereftal kislota bilan ta'sir mahsulotining suv va unda erigan moddalarni yutib qolish qobiliyati olingan boshqa moddalarga nisbatan yuqori ekanligi aniqlangan;

**Tadqiqot natijalarining ishonchliligi.** Skanerlovchi elektron mikroskopiya (SEM), rentgen diffraksiya (XRD), induktiv bog'langan plazmali mass-spektrometriya (ICP-MS), UB, IQ, <sup>1</sup>H YaMR, <sup>13</sup>C YaMR spektroskopiya va boshqa tadqiqot usullari yordamida olingan natijalar ishonchli tarzda tahlil qilingan.

**Tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati.** Tadqiqot natijalarining ilmiy ahamiyati ilk marta mahalliy tabiiy xomashyo manbalari asosida xitin va xitozan moddalari olinganligi, turli atsillovchi agentlar ta'sirida xitozanning 10 ta N-atsil hosilalari sintez qilinganligi, sintez qilingan birikmalarning tuzilishi zamonaviy fizik-kimyoviy usullar yordamida aniqlanganligi bilan izohlanadi.

Tadqiqot natijalarining amaliy ahamiyati tabiiy mahalliy xomashyolardan xitin, xitindan xitozan olishning samarali usuli ishlab chiqilganligi; xitozan asosida sintez qilingan N-atsil hosilalardan qishloq xo'jaligida ayrim o'simlik urug'larini ekishdan so'ng unib chiqishida zarur namlik bilan ta'minlash uchun gidrogel sifatida foydalanish uchun xizmat qiladi.

**Tadqiqot natijalarining joriy qilinishi.** Respublikamizda keng tarqalgan, o'simlik zararkunandalari hisoblanadigan hasharotlardan aminopolisaxarid xitinni ajratib olish, uni xitozanga o'tkazish, xitozanni modifikatsiyalash hamda ularning qo'llanilishi bo'yicha olingan ilmiy natijalar asosida:

*Melolontha melolontha* dan xitin, undan esa yuqori unumda deatsetillanish darajalari yuqori bo'lgan xitozan olish usuliga texnik shart O'zbekiston Respublikasi Sanitariya-epidemiologiya osoyishtalik va jamoat salomatligi xizmati tomonidan tasdiqlangan (Ts 200845944-112:2023). Mazkur texnikaviy shartlar mahsulotning sifati va texnologik jarayonini nazorat qilish imkonini bergan;

Xitin va xitozan ajratib olish, olingan xitozanning molekulyar massasi hamda deatsetillanish darajasini aniqlash natijalaridan “Yuqori molekulyar birikmalar kimyosi” nomli darslik tayyorlashda foydalanilgan (Oliy ta’lim, fan va innovatsiyalar vazirligining 2024-yil, 3-martdagi 55-sonli buyrug‘i). Natijada oliy o‘quv yurtlarida yuqori molekulyar birikmalar kimyosi bo‘yicha mutaxassislarining bilimlarini mustahkamlash imkonini bergan.

**Tadqiqot natijalarining aprobatsiyasi.** Mazkur tadqiqot natijalari 10 ta, jumladan, 5 ta xalqaro, 5 ta respublika miqyosidagi ilmiy-amaliy anjuman va konferensiyalarda ma’ruza qilingan hamda muhokamadan o‘tkazilgan.

**Tadqiqot natijalarining e’lon qilinishi.** Dissertatsiya mavzusi bo‘yicha jami 21 ta ilmiy ish chop etilgan, shulardan O‘zbekiston Respublikasi Oliy ta’lim, fan va innovatsiyalar vazirligi huzuridagi Oliy attestatsiya komissiyasining falsafa doktori (PhD) dissertatsiyalari asosiy ilmiy natijalarini chop etishga tavsiya etilgan ilmiy nashrlarda 6 ta maqola, jumladan, 5 ta maqola respublika, 1 ta maqola xorijiy jurnallarda nashr etilgan.

**Dissertatsiyaning tuzilishi va hajmi.** Dissertatsiya tarkibi kirish, uchta bob, xulosa, foydalanilgan adabiyotlar ro‘yxati va ilovalardan iborat. Dissertatsiya ishi kompyuter matnida yozilgan bo‘lib 114 betni tashkil etadi.

## DISSERTATSIYANING ASOSIY MAZMUNI

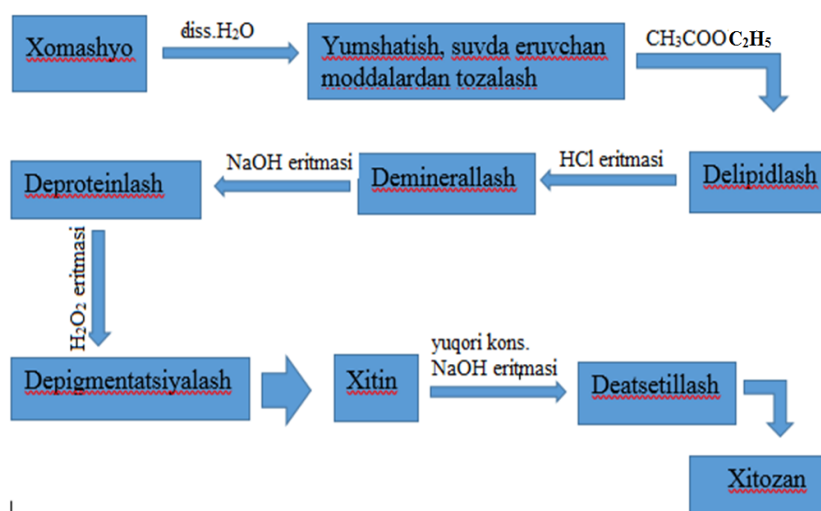
**Kirish** qismida dissertatsiya ishining dolzarbligi va zarurati asoslangan, tadqiqotning maqsad va vazifalari, obykti va predmeti tavsiflangan, respublika fan va texnologiyalari rivojlanishining ustuvor yo‘nalishlariga mosligi ko‘rsatilgan, tadqiqotning ilmiy yangiligi va amaliy natijalari bayon qilingan, olingan natijalarning ilmiy va amaliy ahamiyati yoritilgan, natijalarni amaliyotga joriy qilish, nashr etilgan ilmiy ishlar va dissertatsiya tuzilishi bo‘yicha ma’lumotlar keltirilgan.

Dissertatsiyaning “**Xitin: manbalari, tuzilishi, olinish usullari va xossalari. Xitindan xitozan olish. (adabiyotlar tahlili)**” deb nomlangan birinchi bobida xitin moddasi manbalari (tarixi), tabiatda tarqalishi, xitin va xitozan olish usullari, fizik-kimyoviy xususiyatlari, biologik faolliklari va eng muhim ishlatilish sohalari haqida ma’lumotlar keltirilgan. 2023-2030-yillar oralig‘ida xitozan bozorining daromadga asoslangan yillik o‘sish surati 20,1% ga kengayishi kutilmoqda. Bunga sabab tabiiy mahsulotlarga bo‘lgan talabning ortishidir. Shuningdek, xitin va xitozanning fizik-kimyoviy xususiyatlari tanlangan xomashyo manbasi hamda ekstraksiya sharoitiga ko‘ra bir-biridan farqlanishi mumkinligi aniqlangan. Xitozan reaksion faol ( $-NH_2$ ,  $-OH$ ) guruhlar hisobiga kimyoviy modifikatsiyalanadi va bunda molekulasidagi amino yoki gidroksil guruhlariga gidrofil guruh kiritiladi. Natijada uning kristallik darajasi kamayadi, H-bog‘lanishlar uziladi. Modifikatsiyalash xitozanning ayrim xususiyatlarini kuchaytirib foydalanilish sohasini ham kengaytirishi ko‘plab tadqiqot natijalari orqali bayon qilingan.

Dissertatsiyaning “**Tabiiy mahalliy xomashyolardan xitozan olish (olingan natijalar tahlili)**” deb nomlangan ikkinchi bobida tabiiy mahalliy xomashyolar (*Melolontha melolontha*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Eurygaster*

*integriceps*) tarkibidan xitin ajratib olish va tuzilishini o‘rganish, xitinni xitozanga aylantirish, xitozanni tuzilishi, molekulyar massasi va deatsetillanish darajasini aniqlash, xitozan N-atsil hosilalari sintez jarayonini optimallashtirish, olingan hosilalarning fizik- kimyoviy xususiyatlarini o‘rganish, shuningdek, N-atsil hosilalarning bo‘kish darajasini, ayrim o‘simlik urug‘larini unib chiqish vaqtiga ta‘sirini turli fizikaviy tadqiqot usullari yordamida tahlil qilish bayon qilingan.

Tabiiy mahalliy xomashyolardan xitin ajratib olish va uni xitozanga aylantirish jarayonini quyidagi 1-rasm yordamida tasvirlash mumkin:



### 1-rasm. Xitozan olish jarayoni

1-rasmdagi 1-bosqich tanlab olingan manbalarni yumshatish, suvda eruvchan moddalardan tozalash jarayonidir. Bunda xomashyolar 30-60 daqiqa davomida 70-90 °C haroratda qizdirildi, natijada ularning tarkibidagi suvda eruvchan moddalar ajralib chiqdi. 1-bosqichning optimal sharoitlari va olingan natijalar quyida (1-jadval) keltirilgan:

1-jadval

#### Xomashyolarni suvda eruvchan moddalardan tozalashning optimal sharoitlari va olingan natijalar

| Xomashyo turi                    | Ekstraksiya vaqti, min | Ekstraksiya harorati, °C | Dastlabki miqdori, gr | Olingan mahsulot miqdori, gr | Olingan mahsulot unumi, % |
|----------------------------------|------------------------|--------------------------|-----------------------|------------------------------|---------------------------|
| <i>Melolontha melolontha</i>     | 45                     | 90                       | 50                    | 36,8                         | 73,6                      |
| <i>Leptinotarsa decemlineata</i> | 45                     | 90                       | 50                    | 32,61                        | 65,2                      |
| <i>Eurygaster integriceps</i>    | 45                     | 90                       | 50                    | 28,32                        | 56,6                      |

1-bosqichdan olingan filtratlarda 40 ga yaqin elementlarning uchrashi, elementlar hisobida barcha namunalarda Na, Mg, P, K, Ca elementlari juda yuqori, B, Si, Fe elementlari nisbatan yuqori miqdorlarda uchrashi aniqlandi. Be, Ge, Nb, Ag, Cd, In, Sn, Cs, Ta, W, Re, Tl, Bi kabi elementlar esa filtratlarda topilmadi.

1-rasmdagi 2-bosqich delipidlash bo‘lib, bunda xomashyolarga 1-1,5 soat, 60-80 °C da etilatsetat bilan ishlov berildi. Ushbu bosqichning optimal sharoitlari

va olingan natijalar quyida (2-jadval) keltirilgan:

2-jadval

**Delipidlash bosqichining optimal sharoitlari va olingan natijalar**

| Xomashyo turi                    | Ekstraksiya vaqti, soat | Ekstraksiya harorati, °C | Dastlabki miqdori, gr | Olingan mahsulot miqdori, gr | Olingan mahsulot unumi, % |
|----------------------------------|-------------------------|--------------------------|-----------------------|------------------------------|---------------------------|
| <i>Melolontha melolontha</i>     | 1                       | 60                       | 50                    | 36,62                        | 73,3                      |
| <i>Leptinotarsa decemlineata</i> | 1                       | 60                       | 50                    | 37,50                        | 75,0                      |
| <i>Eurygaster integriceps</i>    | 1,5                     | 70                       | 50                    | 34,65                        | 69,3                      |

2-bosqich filtratlari analiz qilinganda ko'p miqdorda C, H, O, N, S elementlari mavjudligi aniqlandi.

1-rasmdagi 3-bosqich *deminerallash* bosqichi bo'lib, xomashyolarga 20-60 daqiqa, 50-80 °C harorat va 3,2-3,8% gacha HCl eritmaları bilan ishlov berildi. Quyida (3-jadval) 3-bosqichning optimal sharoitlari va olingan natijalar keltirilgan:

3-jadval

**Deminerallash bosqichining optimal sharoitlari va olingan natijalar**

| Xomashyo turi                    | Ekstraksiya vaqti, min | Ekstraksiya harorati, °C | HCl eritmasi kons., % | Dastlabki miqdori, gr | Olingan mahsulot miqdori, gr | Olingan mahsulot unumi, % |
|----------------------------------|------------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------------|---------------------------|
| <i>Melolontha melolontha</i>     | 30                     | 70                       | 3,6                   | 50                    | 48,61                        | 97,2                      |
| <i>Leptinotarsa decemlineata</i> | 40                     | 70                       | 3,6                   | 50                    | 45,13                        | 90,3                      |
| <i>Eurygaster integriceps</i>    | 30                     | 60                       | 3,4                   | 50                    | 48,12                        | 96,2                      |

Deminerallash bosqichining filtratlari element analiz qilinganda barcha namunalarda Na, Mg, Al, Si, P, Ca, Fe, Zn, S elementlari nisbatan ko'proq ekanligi ma'lum bo'ldi. *Eurygaster integriceps* filtratida esa B, K, Cr elementlarining miqdori ham yuqori ekanligi aniqlandi.

1-rasmdagi 4-bosqich *deproteinlash* bosqichi bo'lib, xomashyolarga 2-4 soat, 60-90 °C da NaOH ning 3-5% li eritmaları bilan ishlov berildi. Quyida (4-jadval) ushbu bosqichning optimal sharoitlari va olingan natijalari keltirilgan:

4-jadval

**Deproteinlash bosqichining optimal sharoitlari va olingan natijalar**

| Xomashyo turi                | Ekstraksiya vaqti, soat | Ekstraksiya harorati, °C | NaOH eritmasi kons., % | Dastlabki miqdori, gr | Olingan mahsulot miqdori, gr | Olingan mahsulot unumi, % |
|------------------------------|-------------------------|--------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------------|---------------------------|
| <i>Melolontha melolontha</i> | 3,0                     | 75                       | 4,0                    | 30                    | 9,28                         | 30,9                      |

|                                  |     |    |     |    |       |             |
|----------------------------------|-----|----|-----|----|-------|-------------|
| <i>Leptinotarsa decemlineata</i> | 2,5 | 70 | 4,0 | 30 | 10,36 | <b>34,5</b> |
| <i>Eurygaster integriceps</i>    | 3,0 | 80 | 4,5 | 30 | 8,23  | <b>27,4</b> |

1-rasmdagi 5-bosqich *depigmentatsiyalash* bo‘lib, xomashyolarga H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ning 3% li eritmasi bilan 30-120 minut davomida 20-60 °C haroratda ishlov berildi. Quyida (5-jadval) 5-bosqichning optimal sharoitlari va olingan natijalar keltirilgan:

#### 5-jadval

#### Depigmentatsiyalash bosqichining optimal sharoitlari va olingan natijalar

| Xomashyo turi                    | Ekstraksiya vaqti, min | Ekstraksiya harorati, °C | Dastlabki miqdori, gr | Olingan mahsulot miqdori, gr | Olingan mahsulot unumi, % |
|----------------------------------|------------------------|--------------------------|-----------------------|------------------------------|---------------------------|
| <i>Melolontha melolontha</i>     | 45                     | 40                       | 30                    | 29,07                        | 96,90                     |
| <i>Leptinotarsa decemlineata</i> | 90                     | 50                       | 30                    | 28,98                        | 96,60                     |
| <i>Eurygaster integriceps</i>    | 45                     | 40                       | 30                    | 28,82                        | 96,06                     |

5-bosqichdan so‘ng olingan mahsulot *xitin* deb nomlanadi.

Yuqoridagi ma’lumotlarga asoslanib *Melolontha melolontha*, *Leptinotarsa decemlineata* tarkibida 15% gacha, *Eurygaster integriceps*da esa 10% gacha xitin moddasi bo‘lishini xulosa qilish mumkin.

*Leptinotarsa decemlineata*dan olingan xitin  $\beta$ -xitinga xos bo‘lgan polimorf shaklda bo‘lib, IQ spektri natijalari quyidagicha:  $\nu_{\text{OH}}$ -3369  $\text{sm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-H}}$ -2922  $\text{sm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=O}}$ -1654,  $\delta_{\text{N-H}_2}$ -1592  $\text{sm}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{CH}_2}$ -1425  $\text{sm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-O-C}}$ -1032,  $\nu_{\text{CH}}$  piranoza xalqa -891  $\text{sm}^{-1}$ . *Melolontha melolontha* xitining IQ spektridagi amid (I) guruhga xos bo‘lgan cho‘qqining qisman ikkiga bo‘lingan holda ekanligi  $\gamma$ -xitinga mos polimorf shaklda bo‘lishini, *Eurygaster integriceps* xitini IQ spektrida esa  $\alpha$ -xitinga xos amid (I) guruhga tegishli to‘liq ikkiga bo‘lingan (1656  $\text{sm}^{-1}$  va 1623  $\text{sm}^{-1}$  sohalar) yutilish chiziqlarini mavjudligi aniqlandi.

Olingan xitinning XRD tahlili natijalariga ko‘ra *Melolontha melolontha* xitini  $\gamma$ , *Leptinotarsa decemlineata* xitini  $\beta$ , *Eurygaster integriceps* xitini esa  $\alpha$  xitinga xos polimorf shaklda ekanligi aniqlandi.

Olingan xitin moddalarining SEM tasvirlaridan sirt yuzasi nisbatan tekis, bo‘shliqlar deyarli mavjud emasligi aniqlandi.

*Melolontha melolontha* xitini termik tahlil qilindi. Bunda massaning 5% qismi 72 °C, 50% qismi 376 °C, 97 qismi 916 °C da yo‘qotildi. Maksimal parchalanish harorati (DTG<sub>max</sub>) 365,2 °C ekanligi aniqlandi. DSC termogrammasi o‘rganilganda 96,6 °C da bog‘langan suvning bug‘lanishi, 362,8 °C da esa maksimal parchalanish kuzatildi.

1-rasmdagi 6-bosqich ajratib olish olingan xitinni *deatsetillanish* bosqichi bo‘lib, olinadigan xitozan unumi va sifati jarayon vaqtiga, haroratga, ishqor konsentratsiyasi bog‘liq. Quyida (6-jadval) xitinni deatsetillash bosqichining

optimal sharoitlari va olingan natijalar keltirilgan:

6-jadval

**Deatsetillash bosqichining optimal sharoitlari va olingan natijalar**

| Xomashyo Turi                    | Ekstraksiya vaqti, soat | Ekstraksiya harorati, °C | NaOH eritmasi kons., % | Dastlabki xomashyoga nisbatan unum, % |
|----------------------------------|-------------------------|--------------------------|------------------------|---------------------------------------|
| <i>Melolontha melolontha</i>     | 5                       | 90                       | 40                     | 12,75                                 |
| <i>Leptinotarsa decemlineata</i> | 5                       | 90                       | 40                     | 12,24                                 |
| <i>Eurygaster integriceps</i>    | 5                       | 80                       | 35                     | 8,64                                  |

*Leptinotarsa decemlineata* xitozanining IQ spekri natijalari quyidagicha:  $\nu_{OH}$ -3377  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{NH}$ -3271  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{CH}$ -2923  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{C=O}$ -1720  $cm^{-1}$ ,  $\delta_{NH_2}$ -1670  $cm^{-1}$ ,  $\delta_{CH_2}$ -1410  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{C-O-C}$ -1018,  $\nu_{CH}$  piranoza xalqa -993  $cm^{-1}$ .

Xitozan XRD natijalari ko'ra xitozanning o'ziga xos sohalari hisoblanuvchi keng diffraksiyon cho'qqilar *Leptinotarsa decemlineata* xitozanida 9,5° va 19,8° da kuzatildi. Uning kristallik darajasi 14,30%, kristall tuzilishi tetragonal ekanligi aniqlandi.

*Melolontha melolontha* xitozanining SEM tasvirlaridan uning sirt yuzasida sezilarli darajada o'zgarishlar (g'ovaklarning mavjudligi) bo'lganligi aniqlandi.

*Eurygaster integriceps* xitozani UB spektrida 310 nm; *Leptinotarsa decemlineata* xitozanida 305 nm; *Melolontha melolontha* xitozanida 306 nm da keng bo'lmagan diapazonda yutilish maksimumlari kuzatildi.

*Leptinotarsa decemlineata* xitozani deatsetillanish darajasi patensiometrik titrlash usuli yordamida aniqlandi. Deatsetillanish darajasining deatsetillash vaqtiga bog'liqligi o'rganildi. Quyida (7-jadval) olingan natijalar keltirilgan:

7-jadval

**Deatsetillanish darajasining deatsetillash vaqtiga bog'liqligi**

| Eritilgan xitozan massasi, mg | Sarflangan ishqor hajmi, ml | Ishqorning titri (mol/ml) | Sarflangan ishqorning miqdori (mol) | Deatsetillash vaqti (soat) | Deatsetillanish darajasi (%) |
|-------------------------------|-----------------------------|---------------------------|-------------------------------------|----------------------------|------------------------------|
| 200                           | 28,93                       | 0,0000311                 | 0,000899                            | 2                          | 76,8                         |
|                               | 31,06                       |                           | 0,000965                            | 3                          | 81,4                         |
|                               | 34,51                       |                           | 0,001073                            | 4                          | 88,9                         |
|                               | 34,62                       |                           | 0,001117                            | 5                          | 89,1                         |

Deatsetillanish darajasi element analiz usulida hisoblanganda 86,3%, IQ spektroskopiya usulida hisoblanganda esa 85% ekanligi aniqlandi.

*Leptinotarsa decemlineata* dan olingan xitozanning xarakteristik qovushoqliklari vizkozimetrik usulda aniqlandi. Qovushoqlik asosida *Mark-Kun-Houwink* formulasidan foydalanib molekulyar massa aniqlandi:

$$\eta = K * M^\alpha \quad [\eta]=5,3201 \quad K=3,41*10^{-5} \quad \alpha=1,02 \quad M=123406; \quad 123,4 \text{ kDa}$$

Deatsetillash vaqtining molekulyar massa bilan bog'liqligi o'rganildi. Natijalar quyida (8-jadval) keltirilgan:

## 8-jadval

*Leptinotarsa decemlineata* dan olingan xitozan molekulyar massasining deatsetillanish vaqtiga bog'liqligi

| DA vaqti, soat | DDA, % | Temp., K | Bufer eritma           | K, ml/g              | $\alpha$ | Xarakteristik qovushqoqlik $[\eta]$ , ml/g | Molekulyar massa, kDa |
|----------------|--------|----------|------------------------|----------------------|----------|--|-----------------------|
| 2              | 76,8   | 294      | 0,33M                  | $3,41 \cdot 10^{-5}$ | 1,02     | 5,3201                                     | 123,4                 |
| 3              | 81,4   |          | CH <sub>3</sub> COOH / |                      |          | 4,9244                                     | 114,4                 |
| 4              | 88,9   |          | 0,3M                   |                      |          | 4,3665                                     | 101,6                 |
| 5              | 89,1   |          | CH <sub>3</sub> COONa  |                      |          | 4,2086                                     | 98,07                 |

*Melolontha melolontha*, *Eurygaster integriceps* dan olingan xitozanlarning ham molekulyar massalari viskozimetrik usul bilan aniqlandi. Natijalar quyida (9-jadval) keltirilgan:

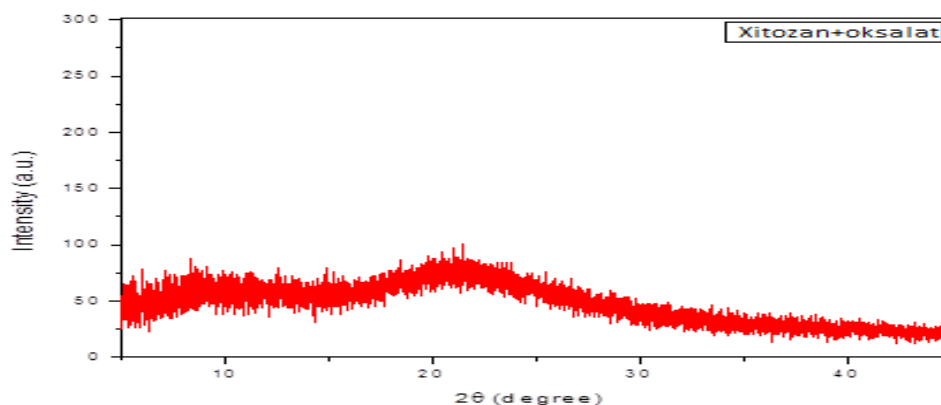
## 9-jadval

*Melolontha melolontha* va *Eurygaster integriceps* xitozanlarining molekulyar massalarini viskozimetrik usulda aniqlash natijalari (21 °C)

| Xitozan manbasi               | DDA, % | Bufer eritma                    | K, ml/g              | $\alpha$ | Xarakteristik qovushqoqlik $[\eta]$ , ml/g | Molekulyar massa, kDa |
|-------------------------------|--------|---------------------------------|----------------------|----------|--|-----------------------|
| <i>Melolontha melolontha</i>  | 86,9   | 0,33M<br>CH <sub>3</sub> COOH / | $3,41 \cdot 10^{-5}$ | 1,02     | 5,9331                                     | 137,4                 |
| <i>Eurygaster integriceps</i> | 91,6   | 0,3M<br>CH <sub>3</sub> COONa   |                      |          | 3,9909                                     | 93,07                 |

Tadqiqotimiz davomida to'yingan dikarbon kislotalar (oksalat, malon, qahrabo, glutar, adipin kislotalar), tereftal kislota, olma kislota, limon kislota, EDTA va malein anhidrididan foydalanib xitozanning N-atsil hosilalari sintez qilindi. Reaksiyalar birikish/eliminirlash mexanizmi bo'yicha borib aminoguruhlarining amid funksiyasi qayta tiklanadi va amidlar hosil bo'ladi. Bunda molekulalararo vodorod bog'lanishlarni kattaroq o'rinbosarlar ko'proq kamaytirib, suv molekulalari kirishi uchun kattaroq bo'shliq hosil qiladi.

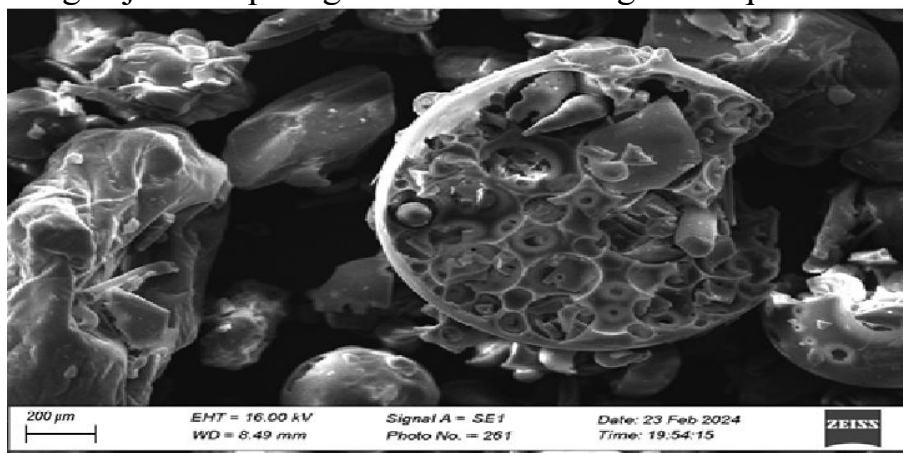
Sintez qilingan oksalil xitozanning IQ spektri tahlil qilinganda xitozandagi asosiy funksional guruhlarining yutilish maksimumlari saqlangani holda  $1675 \text{ cm}^{-1}$  sohada C=O bog'iga tegishli yutilish cho'qqisining hosil bo'lgani atsillash reaksiyasi amalga oshganligidan darak beradi. Shuningdek, olingan xitozan va uning oksalat kislota bilan N-atsillanish mahsuloti diffraktogrammalari (2-rasm) o'zaro taqqoslanganda,  $2\theta=9,5^\circ$  va  $2\theta=19,8^\circ$  dagi diffraksion cho'qqilarning intensivligi sezilarli darajada kamayganini ko'rish mumkin:



**2-rasm. Oksalil xitozan XRD diffraktogrammasi**

Yuzaga kelgan bunday o'zgarish oksalil guruhlarni xitozan zanjiriga kirishi natijasida xitozandagi amino va gidroguruhlar orasida vujudga keladigan molekulalararo vodorod bog'lanishlar uzilganligini ifodalaydi. Bundan tashqari oksalil guruhning hajmi H ga qaraganda kattaligi uchun kristall tuzilish tartibini buzadi va suvni bog'lab olish xususiyatini oshiradi. Suvni bog'lash qobiliyati ortishi bilan moddaning amorf tabiati ortib kristalligi 6,02% ga kamaydi.

Oksalil xitozanning SEM tasviridan (3-rasm) foydalanib topografik xususiyatlari tahlil qilinganda mahsulotning sirt yuzalarida sorbsion xossani namoyon etadigan juda ko'plab g'ovaklar hosil bo'lgani aniqlandi.



**3-rasm. Oksalil xitozan SEM tasviri**

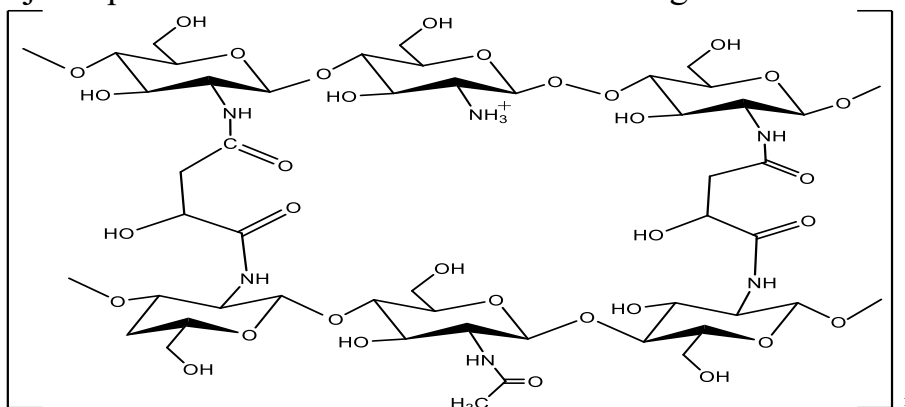
Bunday bo'shliqlarning mavjudligini xitozanni oksalat kislotasi bilan modifikatsiya qilinganda polimer makromolekulalari orasiga oksalil guruhlarni kirishi, natijada amid bog'lar orqali polimer zanjirlari o'zaro bog'langanligi bilan izohlash mumkin.

Shuningdek, xitozanni malon, qahrabo, glutar va adipin kislotalar bilan hosil qilgan mahsulotlari IQ spektrlarida ham xitozandagi asosiy funksional guruhlarga tegishli yutilish chiziqlarining saqlangani holda,  $1640-1680\text{ cm}^{-1}$  sohalarda C=O bog'iga tegishli intensiv yutilish cho'qqilarining hosil bo'lganligini ko'rish mumkin. Bu esa ular orasidagi reaksiyani amalga oshganligidan dalolat beradi.

Xitozanni malein anhidrid bilan N-atsillash reaksiyasi mahsuloti IQ spektrida xitozanning asosiy funksional guruhlarga tegishli yutilish maksimumlarini saqlanib qolgan, shu bilan birga  $1662\text{ cm}^{-1}$  sohada C=O bog'iga tegishli bo'lgan ancha intensiv yutilish cho'qqisini hosil bo'lgani, ushbu sohadagi yutilish chizig'ining xitozan molekulasida IQ spektrida intensivligi juda past ekanligi

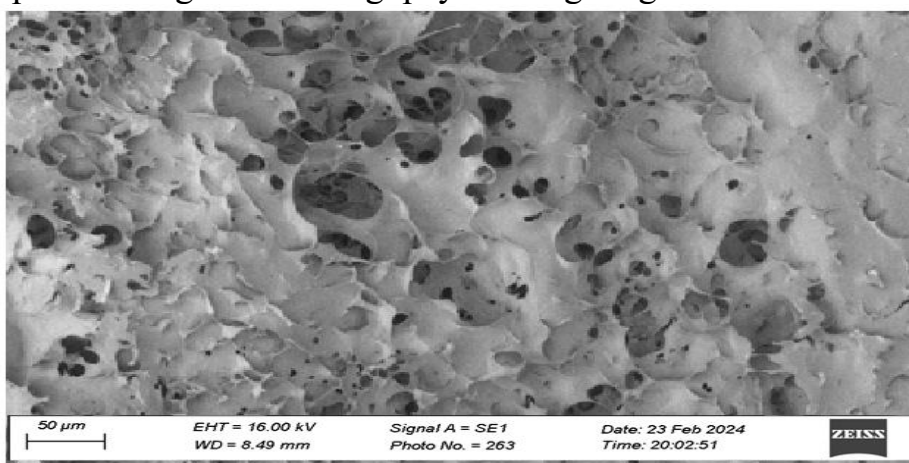
atsillash reaksiyasi amalga oshganidan dalolat beradi.

Xitozanni olma kislotasi bilan katalizatorsiz amidlanish reaksiyasi nisbatan yuqori bo'lmagan haroratlarda amalga oshadi. Xitozanning erkin aminoguruhleri hamda kislota karboksil guruhlari o'rtasida vujudga keladigan tuz ko'prik bog'lanishlarning suvsizalanishi natijasida sof kovalent bog'lanishlar paydo bo'ladi. Natijada qo'shni xitozan makromolekularining "tikilishi" amalga oshadi:



**4-rasm. Xitozanni olma kislota bilan ta'sir mahsuloti**

Olingan mahsulotning SEM tasvirlari (5-rasm) dastlabki xitozanga nisbatan o'ziga ko'proq miqdordagi suv va unda erigan moddalarni yutib qolishi mumkin bo'lgan ko'plab mikroovaklarning paydo bo'lganligidan darak beradi.

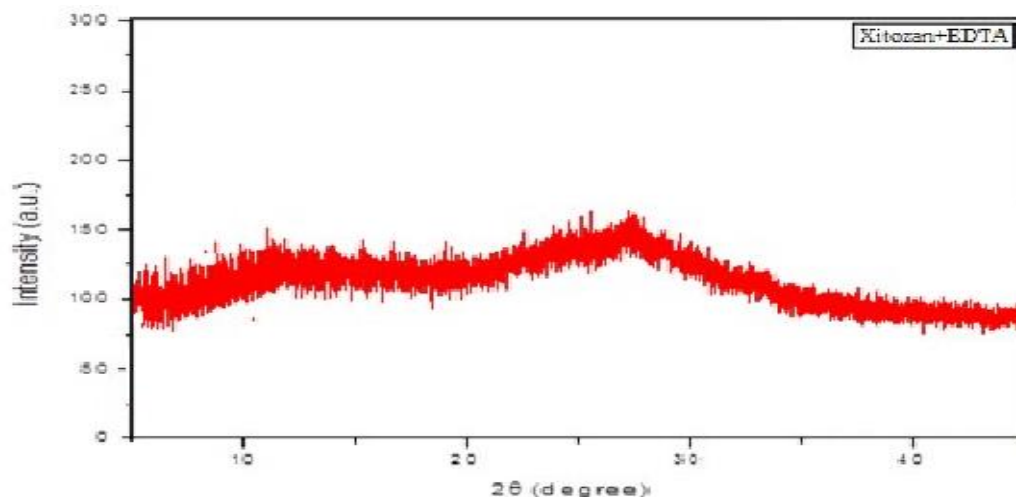


**5-rasm. Xitozan va olma kislota ta'sir mahsulotining SEM tasviri**

Limon kislota bilan xitozanni reaksiyasi esa olma kislotaga qaraganda yuqoriroq haroratlarda boradi. Olingan mahsulotda sintez qilingan boshqa N-atsil hosilalar singari xususiyatlar mavjudligi uning XRD diffraktogrammasi va SEM tasvirlaridan ma'lum bo'ldi.

Xitozan va EDTA ta'sir mahsulotining IQ spekri natijalari quyidagicha:  $\nu_{\text{NH}}$ -3435  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{OH}}$ -3242  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-H}}$ -2923  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=O}}$ -1668  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{CH}_2}$ -1419  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-N}}$ -1271  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-O-C}}$ -1016  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{CH}}$  piranoza xalqa -911  $\text{cm}^{-1}$ .

Olingan mahsulotning XRD diffraktogrammasi (6-rasm) moddaning amorf tabiati dastlabki xitozanga nisbatan ortganligidan dalolat beradi.

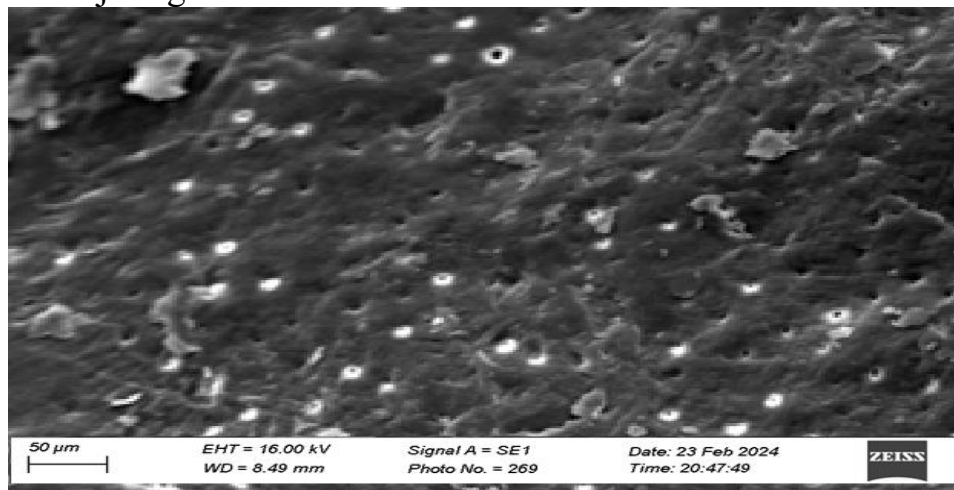


### 6-rasm. Xitozanni EDTA bilan reaksiya mahsuloti XRD diffraktogrammasi

Xitozandan ftaloil xitozanni sintez qilish nisbatan yuqori haroratlarda, tereftal kislota uchun turli organik erituvchilarni qoʻllab amalga oshirildi. Makromolekulalar orasiga hajm jihatidan kattaroq boʻlgan ftaloil guruhining kiritilishi natijasida molekulalararo vodorod bogʻlanishlar sezilarli darajada kamayadi. Ftaloil xitozan IQ spektrida xitozandan farqli ravishda aromatik xalqaga xos boʻlgan ( $793\text{ cm}^{-1}$  soha) yutilish chiziqlarini koʻrish mumkin. Shuningdek, spektrda ftalimid guruhlarini ifodalovchi ( $1639\text{ cm}^{-1}$  soha) yutilish chiziqlarining mavjudligi reaksiyaning amalga oshganligining belgisidir.

Olingan mahsulotning XRD diffraktogrammasi ham tahlil qilindi. Unga koʻra xitozandan farqli ravishda ftaloil xitozanda bitta kengroq choʻqqi kuzatildi. Bu esa mahsulotning xitozanga nisbatan amorf tabiatli ekanligini bildiradi.

Ftaloil xitozanning SEM tasviridan (7-rasm) ham uning sirtida koʻplab boʻshliqlar mavjudligini koʻrish mumkin.



### 7-rasm. Ftaloil xitozan SEM tasviri

Bu esa uning oʻz massasidan bir necha barobar yuqori massadagi suv va unda erigan moddalarni yutib qola olishiga sabab boʻladi.

Xitozan asosida olingan gidrogellarning boʻkish darajasini (suvni yutib qolish qobiliyati) turli pH muhiti va haroratlarda aniqlandi. Buning uchun oksalil xitozandan 0,2 gramm miqdorda tortib olindi va  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  haroratda  $\text{pH}=7,0$  boʻlgan 50 ml suvga solindi. Oradan 2 soat oʻtib namuna suvdan chiqarildi hamda yuzasidagi boʻsh suv filtr qogʻoz yordamida ehtiyotkorlik bilan artib tozalandi va

tortildi. Olingan massa 4,605 gr ni tashkil etdi.

Bo‘kish darajasi quyidagi tenglama yordamida aniqlandi:

$$BD = \frac{A-B}{B} \quad BD=22,02$$

A-gidrogelning suv yutilgandan keyingi massasi; B-gidrogelning quruq holdagi massasi.

Shuningdek, ushbu tajriba boshqa pH qiymatlari va haroratlarda ham bajarildi. Natijalar quyida (10-11-jadvallar) keltirilgan.

#### 10-jadval

##### Bo‘kish darajasini muhitga bog‘liqligi

|           |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| <b>pH</b> | 6,0   | 6,2   | 6,4   | 6,6   | 6,8   | 7,0   | 7,2   | 7,4   | 7,6   |
| <b>BD</b> | 19,03 | 19,40 | 20,28 | 21,35 | 21,43 | 22,02 | 21,93 | 21,75 | 20,08 |

#### 11-jadval

##### Bo‘kish darajasini haroratga bog‘liqligi (pH=7)

|                |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| <b>T, (°C)</b> | 10    | 15    | 20    | 25    | 30    | 35    | 40    | 45    | 50    |
| <b>BD</b>      | 17,07 | 17,98 | 19,85 | 22,02 | 21,65 | 20,44 | 20,13 | 18,52 | 16,96 |

Yuqoridagi (10-11-jadval) ma’lumotlardan oksalil xitozan harorat 25 °C, pH=7 sharoitida eng yaxshi bo‘kish darajasiga ega bo‘lishini ko‘rish mumkin.

Xitozanning sintez qilingan N-atsil hosilalarining bo‘kish darajalari ham turli pH muhiti va haroratlarda aniqlandi. Ushbu moddalar uchun eng yuqori bo‘kish darajasini namoyon etadigan sharoitlar quyida (12-jadval) keltirilgan:

#### 12-jadval

##### Xitozan N-atsil hosilalarini eng yuqori bo‘kish darajasini namoyon etish sharoitlari

| <b>№</b> | <b>Xitozan N-atsil hosilasini olishda foydalanilgan reagent</b> | <b>pH</b> | <b>T, °C</b> | <b>SD</b> |
|----------|---|-----------|--------------|-----------|
| 1        | Malon kislota   | 7,0       | 35           | 22,84     |
| 2        | Qahrabo kislota   | 6,8       | 30           | 24,03     |
| 3        | Glutar kislota  | 7,0       | 30           | 24,65     |
| 4        | Adipin kislota  | 7,0       | 30           | 26,10     |
| 5        | Malein anhidrid   | 6,6       | 40           | 20,45     |
| 6        | Olma kislota  | 7,0       | 25           | 17,19     |
| 7        | Limon kislota   | 6,8       | 25           | 15,28     |
| 8        | EDTA  | 7,0       | 30           | 15,91     |
| 9        | Tereftal kislota  | 7,2       | 30           | 29,02     |

Yuqorida keltirilgan ma’lumotlardan to‘yingan dikarbon kislota zanjirining uzayishi bilan olingan hosilalarning bo‘kish darajasi ham ortib borishini, ftaloil xitozanning bo‘kish darajasi boshqa na’munalarga nisbatan yuqori ekanligini ko‘rish mumkin.

Odatda, ko‘pchilik o‘simlik urug‘lari ekishdan avval bir nechta agrotexnik tayyorgarlikdan (urug‘larni namlash, dizinfeksiyalash) o‘tkaziladi. Tanlab olingan o‘simlik urug‘lari uchun barcha tayyorgarlik ishlari amalga oshirilgan. Shunga qaramay o‘simlik urug‘lari tuproqqa o‘tkazilgandan so‘ng yetarli darajadagi suv bilan taminlanishi juda muhim faktor hisoblanadi. Suvning ortiqcha miqdori urug‘larni chirishiga olib keladi. Ba’zan esa yetarli darajada namlik bo‘lmaganidan ularni unib chiqish vaqti kechikadi. Demak, o‘simlik urug‘larini unib chiqishi uchun zarur bo‘lgan suv bilan taminlashda gidrogellardan foydalanish juda

o‘rinlidir. Ular osmos hodisasi natijasida doimiy ravijda urug‘larni yetarli namlik bilan taminlab turadi. 13-jadvalda oksalil xitozan gidrogelining turli o‘simlik urug‘larini unib chiqish vaqtiga ta’siri keltirilgan:

**13-jadval**

**Oksalil xitozan gidrogelining turli o‘simlik urug‘larini unib chiqish vaqtiga ta’siri**

| O‘simlik nomi                   | T, °C | Odatdagi unib chiqish vaqti, kun | Gidrogel qo‘llangandagi unib chiqish vaqti, kun | Qo‘llangan gidrogel massasi, mg |
|---------------------------------|-------|----------------------------------|---|---------------------------------|
| Bodring (Orzu)                  | 25    | 3-5                              | 3   | 200                             |
| Pomidor(TMK)                    | 25    | 4-5                              | 3   | 100                             |
| Bulg‘or qalampiri (Flamingo F1) | 26-28 | 8-10                             | 5-6   | 100                             |
| Baqlajon (Orient express)       | 7-14  | 26-32                            | 22  | 100                             |
| Qalampir (Kambuzi)              | 20-24 | 8-10                             | 7-8   | 100                             |

Yuqoridagi (13-jadval) ma’lumotlardan ftaloil xitozan gidrogelining o‘simlik urug‘larini unib chiqish vaqtini qisqartirishini bilish mumkin. Bundan tashqari, foydalanilgan gidrogel o‘simliklar rivojlanishining keyingi bosqichlarida ham o‘z hususiyatlarini saqlab qolishini inobatga olsak hosildorlikka ijobiy ta’sir ko‘rsatadi.

Dissertatsiyaning “**Materiallar va metodlar (Tajriba qism)**” deb nomlangan uchinchi bobida foydalanilgan reagentlar, asbob-uskunalarining xarakteristikalari, tadqiqotni olib borish uchun zarur kimyoviy birikmalar sintezi, tajribalar usullari va o‘tkazilgan tajribalarning sharoitlari keltirib o‘tilgan.

**XULOSALAR**

1. Ilk bor tabiiy va mahalliy xomashyo manbalaridan (*Melolontha melolontha*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Eurygaster integriceps*) klassik usulni takomillashtirib yani jarayonga delipidlash, depimentatsiyalash bosqichlari qo‘shish orqali xitin biopolimeri ajratib olindi. Natijada olinadigan mahsulotlarning sifati sezilarli darajada ortishiga erishildi.

2. Ajratib olingan xitin moddalarining turli fizik-kimyoviy konstantalarini adabiyot ma’lumotlariga taqqoslash orqali *Melolontha melolontha* xitini  $\gamma$ , *Leptinotarsa decemlineata* xitini  $\beta$ , *Eurygaster integriceps* xitini esa  $\alpha$  xitinga xos polimorf shaklda ekanligi aniqlandi.

3. Olingan xitin moddalaridan yuqori deatsetillanish darajasiga ega, nisbatan quyi molekulyar og‘irlikdagi xitozan sintezining optimal sharoitlari ishlab chiqildi va amaliyotda foydalanish taklif qilindi. (“O‘zstandart” agentligi tomonidan ro‘yxatga olingan (Ts 200845944-112:2023) raqamli tashkilotning standarti olindi).

4. Xitozan deatsetillanish darajasini va molekulyar massasini aniqlashga doir ma’lumotlaridan oliy ta’lim talabalari uchun “Yuqori molekulyar birikmalar

kimyosi” (Oliy ta’lim, fan va innovatsiyalar vazirligining 2024-yil 24-martdagi 55-sonli buyrug‘i, № 55017) darsligida foydalanildi.

5. Xitozanning (oksalat, malon, qahrabo, glutar, adipin kislotalar, malein anhidrid, olma, limon kislotalar, EDTA, tereftal kislota bilan) N-atsil hosilalari sintez qilindi. Reaksiyalarning borishiga ta’sir etuvchi omillar o‘rganildi va sintezni amalga oshirish uchun optimal bo‘lgan sharoitlar taklif etildi.

6. Sintez qilingan N-atsil hosilalarning bo‘kish darajasini tuproq muhiti hamda haroratga bog‘liqligi o‘rganildi. Ularni qo‘llash orqali ayrim o‘simlik urug‘larining (bodring, pomidor, baqlajon, karam) unib chiqish vaqtiga ijobiy ta’sir ko‘rsatishi aniqlandi va qishloq xo‘jaligida foydalanishga tavsiya etildi.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНОЙ СТЕПЕН  
PhD.03/30.12.2019.K.05.01 ПРИ ФЕРГАНСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ  
УНИВЕРСИТЕТЕ**

---

**ФЕРГАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**КАРИМОВ ШЕРАЛИ ХАСАНОВИЧ**

**ПОЛУЧЕНИЕ ХИТОЗАНА ИЗ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ И ЕГО  
МОДИФИКАЦИЯ**

**02.00.10-Биоорганическая химия**

**АВТОРЕФЕРАТ диссертации доктора философии (PhD)  
по ХИМИЧЕСКИМ НАУКАМ**

**Фергана–2024**

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при министерстве Высшего образования, науки и инноваций Республики Узбекистан под номером B2024.2.PhD/K788.

Докторская диссертация выполнена в Ферганском государственном университете.

Автореферат диссертации доктора философии (PhD) на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета при Ферганского государственного университета ([www.fdu.uz](http://www.fdu.uz)) и информационно-образовательном портале «ZiyoNet» по адресу ([www.ziyo.net.uz](http://www.ziyo.net.uz)).

**Научный руководитель:**

**Хаитбаев Алишер Хамидович**  
доктор химических наук, профессор

**Официальные оппоненты**

**Арипова Салимахон**  
доктор химических наук, профессор

**Мўминжонов Миржалол Муқимжон угли**  
доктор химических наук, доцент

**Ведущая организация:**

**Кокандский государственный педагогический институт**

Защита диссертации состоится “\_\_\_” \_\_\_\_\_ 2024 г. в \_\_\_ часов на заседании Научного совета № PhD.03/30.12.2019.K.05.01 при Ферганском государственном университете (Адрес: 150100, г. Фергана, ул. Мураббийлар, 19-дом. Тел.: (+99873) 244-44-02; факс: (+99873) 244-44-93).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Ферганского государственного университета (регистрационный номер № \_\_\_\_). (Адрес: 150100, г. Фергана, ул. Мураббийлар, 19-дом. Тел.: (+99873) 244-44-02; факс: (+99873) 244-44-93; e-mail: [farduinfo@umail.uz](mailto:farduinfo@umail.uz)).

Автореферат диссертации разослан “\_\_\_” \_\_\_\_\_ 2024 года.

(Протокол рассылки № \_\_\_\_\_ от “\_\_\_” \_\_\_\_\_ 2024 года).

**В.У.Хужаев**

Председатель Научного совета по  
присуждению учёной степени, д.х.н.,  
профессор

**Ш.Ш.Тургунбаев**

Учёный секретарь Научного  
совета по присуждению учёной  
степени, PhD

**Ш.В.Абдуллаев**

Председатель Научного семинара  
при научном совете по присуждению  
учёной степени, д.х.н., профессор

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

**Актуальность и востребованность темы диссертации.** В мире с каждым годом растет спрос и интерес к полимерным материалам. Они широко используются в различных областях медицины, фармацевтики, пищевой промышленности и сельского хозяйства. Среди полимерных материалов особое место занимают природные полимеры. В частности, среди биополимеров растущий спрос на продукцию из хитина и его деацетилированного производного хитозана приводит к увеличению усилий по поиску и анализу новых, перспективных и устойчивых источников сырья. Исходя из этого, наряду различными ракообразными и мицелиальными грибами являющихся основными источниками аминополисахаридов, большое значение имеет устойчивое использование насекомых в качестве альтернативного сырья.

В мире ведутся исследования по извлечению хитина и хитозана из сырья и синтез на их основе безвредных, биологически гибких, биоразлагаемых производных. Соединения на основе хитина и хитозана проявляют высокую активность в отношении микробов, бактерий и грибов. Кроме того, существуют пористые гидрогели, аэрогели и производные сорбентов. В рамках данных исследований особое внимание уделяется разработке усовершенствованных, удобных и основанных на недорогих реагентах методов получения аминополисахарида хитозана, синтезу производных с улучшенными свойствами на основе хитозана и их внедрению в практику.

В нашей республике большое внимание уделяется вопросам получения импортозамещающей продукции на основе местных и природных источников, ее эффективного использования в широком спектре отраслей промышленности, кардинального улучшения экологии почвы и окружающей среды. В связи с этим 14 января 2023 года было принято постановление Кабинета Министров №16 «О формировании и реализации Инвестиционной программы Республики Узбекистан». Он определяет ряд важных долгосрочных задач по эффективному использованию местных, природных, минерально-сырьевых, финансовых, трудовых и других ресурсов. Исходя из этого, важное значение имеют расширение альтернативных источников сырья, совершенствование методов экстракции, разработка методов синтеза производных хитозана с высокими возможностями использования, а также научно-практические исследования по использованию полученных продуктов в различных отраслях промышленности.

Постановление Президента Республики Узбекистан от 24 октября 2016 года № ПП-2640 «О мерах по совершенствованию системы агрохимического обслуживания растений и сельского хозяйства», № ПП-2911 от 20 апреля 2017 года «О фармацевтической промышленности Республики» Постановление № УП-6262 от 15 июля, 2021 г. о мерах по созданию благоприятных условий для опережающего развития, Указ от 24 января 2022 г. о мерах по коренному совершенствованию системы карантина и защиты

растений. Исследование данной диссертации служит в определенной степени реализации задач, определенных в Постановлении. ПП-99 «О мерах по созданию эффективной системы развития производства и расширения промышленной кооперации в республике» и другие нормативно-правовые документы, связанные с данной деятельностью.

**Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики Узбекистан.** Данное исследование является VII этапом республиканского развития науки и техники. Оно проводилось в соответствии с приоритетами химии, химических технологий и нанотехнологий.

**Степень изученности проблемы.** Сегодня во многих странах мира проводятся исследования по получению хитина и хитозана из природного сырья, синтезу различных модификаций хитозана, определению биологической активности полученных продуктов и областей их использования.

В этой области проводили исследования из зарубежных ученых - методы извлечения хитозана из краба гаммаруса (Е.Г. Кубенко), разработка новых методов получения металлических композиций на основе хитозана и изучение их структуры (Р.С. Маргарита), определение молекулярной массы олигомеров хитозана (Е.И. Черкасова и др.), определение степени деацетилирования хитина методами (П.В. Сивашанкари, Ю.А. Кучина и др.), В.Х. Янг, М.М. Тхирумавалан, Ж.Ф. Лее при получении различных мембран, Т.М. Дон, А.В. Трапани, И.М. Липатова, Р.В. Шарма, М.Л. Франко, М.Дж. Алонсо, Ш.В. Башир, А.В. Илина, Э.Р. Кенави, С.С. Дас в получении наночастиц на основе хитозана и в получении микрочастиц А.Х. Нараян, В.П. Мантрипрагада, хитозан и др. К.А. Скрыбин, К.Е. Курита, С.С. Хирано, М.И. Чжан, Х.И. Сашива, А.Е. Мочалова в получении производных (алкил, ацил, сульфопроизводные), такие ученые как И.М. Сугияма, Ю.А. Мурата, В.К. Юнг, Э.Д. Репо, Ю.В. Сюй, Г.В. Абилова, Е.Б. Чернышева, В.Х. Занг Т.Х. Хан, М.С. Нишимура, Т.П. Сукпаита, И. в изучении их биологической активности.

Заслуги В.О. Кудышкина, Н.Р. Вохидовой, А.А. Атаханова, Н.Ш. Ашурова, Р.Ю. Миллюшева и других исследователей под руководством академика С. Ш.Рашидова бесподобны. Их исследования были направлены на извлечение хитина из кокона тутового шелкопряда (*Bombyx mori*), преобразование его в хитозан и создание на его основе полимерных препаратов, используемых при обработке семян в сельском хозяйстве («УЗХИТАН»), получение наноразмерного хитозана и его композитов, нановолокна, карбоксиметилированный хитозан и их биологическую активность. Г.А. Ихтиярова, Ф.М. Нурутдинова, Н.Ф. Хабибуллаева внесли вклад в изучение экстракции хитозана из подмора пчел (*Apis mellifera*), антибактериальных и противомикробных свойств хитозановых композитов. А.К. Байкулов провел исследования по использованию производных хитозана в качестве регенеративного средства при лечении термических ожогов.

В качестве неотъемлемого продолжения этих исследований можно отметить проведенные работы по использованию альтернативного сырья для получения хитозана и определению оптимальных условий для каждой стадии, уровня деацетилирования и молекулярной массы выделенного хитозана, синтез его N-ацилпроизводных и подбор оптимальных условий синтеза. Поэтому изучение полученных хитозанов и их производных желательнее с использованием ряда физических методов исследования с точки зрения реализации целенаправленного синтеза перспективных веществ для сельского хозяйства.

**Связь темы диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего учебного заведения.** Диссертационное исследование выполнено в рамках фундаментального исследования плана научно-исследовательских работ химического факультета Ферганского государственного университета по теме «Выделение биологически активных веществ из природных соединений».

**Цель исследований** – поэтапное извлечение биополимера хитина из природного местного сырья, подбор оптимальных условий для каждой стадии, превращение хитина в хитозан, модификация хитозана некоторыми дикарбоновыми кислотами и ангидридами, определение физико-химических свойств полученных продуктов.

**Задачами исследования являются:**

Определение оптимальных условий каждого этапа выделения биополимера хитина и вещества хитозана из насекомых (*Melolontha melolontha*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Eurygaster integriceps*), распространенных в природе в нашей республике, обладающих высокой воспроизводимостью, относительно крупных размеров, имеющих толстый покров тела и считающихся вредителями;

определение уровня деацетилирования и молекулярной массы полученного хитозана;

синтез N-ацилпроизводных хитозана с щавелевой, малоновой, янтарной, глутаровой, адипиновой кислотами, малеиновым ангидридом, ЭДТА, яблочной, лимонной и терефталевой кислотами;

подбор оптимальных условий исходя из характеристик основных факторов (соотношения реагентов, температуры, времени, растворителей), влияющих на ход реакций ацилирования и выход получаемого продукта;

подтверждение состава, строения и некоторых свойств синтезированных веществ современными физико-химическими методами исследования;

определить области применения синтезированных производных хитозана.

**Объектами исследования** являются местное сырье майский жук (*Melolontha melolontha*), колорадский жук (*Leptinotarsa decemlineata*) вредная черепашка (*Eurygaster integriceps*).

**Предметами исследования** являются аминополисахариды хитин и хитозан, синтез N-ацилпроизводных хитозана и их физико-химические

свойства.

**Методы исследования.** Ультрафиолетовый спектр (УФ), инфракрасный спектр (ИК),  $^1\text{H}$  ЯМР,  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), рентгенофазный анализ (РФА), термогравиметрический анализ (ТГА), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-MS).

**Научная новизна исследования** заключается в следующем:

впервые из природного и местного сырья выделены хитиновые вещества, доказано их полиморфные формы;

разработан усовершенствованный метод путем добавления стадии делипидирования к классическому методу экстракции хитина;

синтезировано 10 новых N-ацилпроизводных хитозана, различными современными физико-химическими методами доказано зависимость протекание реакции и выход продуктов от различных факторов и химическое строение полученных соединений;

различными физико-химическими методами доказано свойства гидрогелей на основе хитозана, их способность удерживать воду, свойства проведение воды и растворенных в ней веществ к семенам и корням растений;

с применением полученных гидрогелей установлено, что они оказывают положительное влияние на сроки прорастания семян некоторых растений.

**Практические результаты исследования** заключаются в следующем:

Разработан эффективный метод извлечения хитина из *Melolontha melolontha*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Eurygaster integriceps* и превращения его в хитозан;

разработан метод получения хитина из *Melolontha melolontha* и из него хитозана с высокой степенью деацетилирования и высоким выходом, а также нормативно-техническая документация;

при исследовании гидрогелевых свойств N-ацилпроизводных, синтезированных на основе хитозана, установлено, что способность продукта реакции хитозана с терефталевой кислотой поглощать воду и растворенные в ней вещества выше, чем у других полученных веществ;

**Достоверность полученных результатов.** Результаты, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеновского анализа (РФА), масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС), УФ, ИК,  $^1\text{H}$  ЯМР,  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии и других методов исследования, были достоверно подтверждены.

**Научная и практическая значимость результатов исследования.** Научная значимость результатов исследований объясняется тем, что впервые синтезированы 10 N-ацилпроизводных хитина и хитозана на основе местного сырья, хитозана под воздействием различных ацилирующих агентов и структур. Синтезированные соединения определяли современными физико-химическими методами.

Практическая значимость результатов исследований заключается в том, что разработан эффективный способ получения хитозана из хитина, выделенного из природного сырья; Это объясняется тем, что синтезированные на основе хитозана N-ацилпроизводные могут быть использованы в качестве гидрогелей в сельском хозяйстве для обеспечения необходимой влаги семенам некоторых растений при прорастании после посева.

#### **Внедрение результатов исследования.**

На основе полученных научных результатов по выделению аминополисахарида хитина из насекомых, являющихся распространенными вредителями растений в нашей республике, его превращению в хитозан, модификации хитозана и их использованию:

Технические условия получения хитина из *Melolontha melolontha* и из него хитозана с высокой степенью деацетилирования и высоким выходом утверждены Службой санитарно-эпидемиологического благополучия и общественного здоровья Республики Узбекистан (Ts 200845944-112:2023)). Данные технические условия позволяют контролировать качество продукции и технологический процесс;

Результаты экстракции хитина и хитозана, определения молекулярной массы и степени деацетилирования хитозана были использованы при подготовке учебника «Химия высокомолекулярных соединений» (Приказ №55 Министерства высшего и среднего специального образования Республики Узбекистан от 19 июля 2022 года 55 от 3 марта 2024 г). В результате это позволило укрепить знания специалистов по химии высокомолекулярных соединений в высших учебных заведениях.

**Апробация результатов исследования.** Результаты данного исследования были представлены и обсуждены на 10 научно-практических конференциях и конференциях, в том числе 5 международных и 5 национальных.

**Опубликованность результатов исследования.** Всего по теме диссертации опубликована 21 научная работа, в том числе 6 статей в научных изданиях, рекомендованных к публикации основных научных результатов диссертаций доктора философских наук (PhD) ВАК при Министерстве науки, образования и инноваций Республики Узбекистан, в том числе 5 статей по республике, 1 статьи опубликованы в зарубежных журналах.

**Структура и объём диссертации.** В состав диссертации входят введение, три главы, заключение, список использованной литературы и приложения. Диссертация написана в виде компьютерного текста и имеет объем 114 страниц.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ**

Во вступительной части обосновывается актуальность и необходимость диссертационной работы, описываются цели и задачи, объект и предмет исследования, показывается ее совместимость с приоритетными

направлениями развития науки и техники республики, Описаны научные новизны и практические В результаты исследования, подчеркнута научная и практическая значимость полученных результатов, внедрены результаты в практику, опубликованы научные работы и сведения о структуре диссертации.

Диссертация «Хитин: источники, строение, способы получения и свойства. Первая глава под названием «Извлечение хитозана из хитина (анализ литературы)» содержит сведения об источниках (истории) хитинового материала, распространении в природе, способах получения хитина и хитозана, физико-химических свойствах, биологической активности и важнейших направлениях. использования. Ожидается, что рынок хитозана будет расширяться в среднем на 20,1% в среднем на 20,1% исходя из выручки в период 2023-2030 гг. Причиной этого является рост спроса на натуральные продукты. Также установлено, что физические и химические свойства хитина и хитозана могут отличаться друг от друга в зависимости от выбранного источника сырья и условий экстракции. Хитозан химически модифицируется за счет реакционно-активных (-NH<sub>2</sub>, -OH) групп, а в амини- или гидроксильные группы его молекулы вводится гидрофильная группа. В результате степень его кристалличности снижается, Н-связи разрываются. По результатам многих исследований установлено, что модификация усиливает некоторые свойства хитозана и расширяет области его применения.

Вторая глава диссертации под названием «Извлечение хитозана из природного местного сырья (анализ полученных результатов)» посвящена извлечению и строению хитина из состава природного местного сырья (*Melolontha melolontha*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Eurygaster integriceps*), превращение хитина в хитозан, определение структуры, молекулярной массы и степени деацетилирования хитозана, оптимизация процесса синтеза N-ацилпроизводных хитозана, изучение физико-химических свойств полученных производных, а также анализ степени набухания. Влияние N-ацилпроизводных на время прорастания семян некоторых растений при использовании различных физических методов исследования.

Процесс извлечения хитина из природного местного сырья и переработки его в хитозан можно проиллюстрировать с помощью рисунка 1 ниже:



**Рисунок 1. Процесс экстракции хитозана**

Этап 1 на рисунке 1 представляет собой размягчение, обезвоживание и нагревание сырья при температуре 70-90 °С в течение 30-60 минут, что приводит к выделению водорастворимых материалов. Оптимальные условия 1-го этапа приведены ниже (таблица 1):

**Таблица 1.**

**Оптимальные условия очистки сырья от водорастворимых веществ и получаемые результаты**

| Тип сырья                        | Время экстракции, мин | Темп. экстракции, °С | Начальная сумма, гр | Количество продукта, гр | Выход продукта, % |
|----------------------------------|-----------------------|----------------------|---------------------|-------------------------|-------------------|
| <i>Melolontha melolontha</i>     | 45                    | 90                   | 50                  | 36,8                    | 73,6              |
| <i>Leptinotarsa decemlineata</i> | 45                    | 90                   | 50                  | 32,61                   | 65,2              |
| <i>Eurygaster integriceps</i>    | 45                    | 90                   | 50                  | 28,32                   | 56,6              |

Установлено, что в фильтрах 1-й стадии обнаружено около 40 элементов, во всех пробах элементы Na, Mg, P, K, Ca были очень высоки, а элементы B, Si, Fe обнаружены в относительно высоких количествах. Такие элементы, как Be, Ge, Nb, Ag, Cd, In, Sn, Cs, Ta, W, Re, Tl, Bi в фильтрах не обнаружены.

Этап 2 на рисунке 1 представляет собой обезжиривание, при котором сырье обрабатывают этилацетатом при температуре 60-80 °С в течение 1-1,5 часов. Оптимальные условия данного этапа и полученные результаты представлены ниже (таблица):

**Таблица 2.**

**Оптимальные условия стадии делипидирования и полученные результаты**

| Тип сырья                        | Время экстракции, мин | Темп. экстракции, °С | Начальная сумма, гр | Количество продукта, гр | Выход продукта, % |
|----------------------------------|-----------------------|----------------------|---------------------|-------------------------|-------------------|
| <i>Melolontha melolontha</i>     | 1                     | 60                   | 50                  | 36,62                   | 73,3              |
| <i>Leptinotarsa decemlineata</i> | 1                     | 60                   | 50                  | 37,50                   | 75,0              |
| <i>Eurygaster integriceps</i>    | 1,5                   | 70                   | 50                  | 34,65                   | 69,3              |

При анализе фильтратов 2-й стадии обнаружено большое количество элементов C, H, O, N, S.

Этап 3 на рисунке 1 представляет собой деминерализации, сырье обрабатывали 3,2-3,8% растворами HCl в течение 20-60 минут при температуре 50-80 °С. Ниже (таблица 3) представлены оптимальные условия шага 3 и полученные результаты:

Таблица 3.

**Оптимальные условия стадии деминерализации и полученные результаты**

| Тип сырья                        | Время экстракции, мин | Темп. экстракции, °С | Конц. раствора HCl, % | Начальная сумма, гр | Количество во продукта, гр | Выход продукта, % |
|----------------------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|---------------------|----------------------------|-------------------|
| <i>Melolontha melolontha</i>     | 30                    | 70                   | 3,6                   | 50                  | 48,61                      | 97,2              |
| <i>Leptinotarsa decemlineata</i> | 40                    | 70                   | 3,6                   | 50                  | 45,13                      | 90,3              |
| <i>Eurygaster integriceps</i>    | 30                    | 60                   | 3,4                   | 50                  | 48,12                      | 96,2              |

При анализе фильтратов стадии деминерализации на элементы установлено, что элементов Na, Mg, Al, Si, P, Ca, Fe, Zn и S относительно больше во всех пробах. Установлено, что в фильтрате *Eurygaster integriceps* высокое содержание элементов B, K, Cr.

Этап 4 на рисунке 1 представляет собой депротеинизацию, сырье обрабатывали 3-5% растворами NaOH при температуре 60-90 °С в течение 2-4 часов. Ниже (таблица 4) представлены оптимальные условия данного этапа и полученные результаты:

Таблица 4.

**Оптимальные условия этапа депротеинизации и полученные результаты**

| Тип сырья                        | Время экстракции, мин | Темп. экстракции, °С | Конц. раствора NaOH, % | Начальная сумма, гр | Количество во продукта, гр | Выход продукта, % |
|----------------------------------|-----------------------|----------------------|------------------------|---------------------|----------------------------|-------------------|
| <i>Melolontha melolontha</i>     | 3,0                   | 75                   | 4,0                    | 30                  | 9,28                       | <b>30,9</b>       |
| <i>Leptinotarsa decemlineata</i> | 2,5                   | 70                   | 4,0                    | 30                  | 10,36                      | <b>34,5</b>       |
| <i>Eurygaster integriceps</i>    | 3,0                   | 80                   | 4,5                    | 30                  | 8,23                       | <b>27,4</b>       |

Этап 5 на рисунке 1 – депигментация, сырье обрабатывают 3%-ным раствором H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в течение 30-120 минут при температуре 20-60 °С. Ниже (таблица 5) представлены оптимальные условия 5-го этапа и полученные результаты:

Продукт, полученный после этапа 5, называется хитином.

На основании изложенных сведений можно сделать вывод, что *Melolontha melolontha*, *Leptinotarsa decemlineata* содержат до 15 %, а *Eurygaster integriceps* — до 10 % хитина.

Таблица 5.

## Оптимальные условия стадии депигментации и полученные результаты

| Тип сырья                        | Время экстракции, мин | Темп. экстракции, °С | Начальная сумма, гр | Количество продукта, гр | Выход продукта, % |
|----------------------------------|-----------------------|----------------------|---------------------|-------------------------|-------------------|
| <i>Melolontha melolontha</i>     | 45                    | 40                   | 30                  | 29,07                   | 96,90             |
| <i>Leptinotarsa decemlineata</i> | 90                    | 50                   | 30                  | 28,98                   | 96,60             |
| <i>Eurygaster integriceps</i>    | 45                    | 40                   | 30                  | 28,82                   | 96,06             |

Хитин, полученный из *Leptinotarsa decemlineata*, находится в полиморфной форме, характерной для  $\beta$ -хитина, и результаты ИК-спектра следующие:  $\nu_{\text{OH}}-3369 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-H}}-2922 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=O}}-1654 \text{ см}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{N-H}_2}-1592 \text{ см}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{CH}_2}-1425 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-O-C}}-1032$ ,  $\nu_{\text{CH}}_{\text{пираниозное кольцо}}-891 \text{ см}^{-1}$ . Тот факт, что характеристический пик амида (I) в ИК-спектре хитина *Melolontha melolontha* частично расщеплен надвое, является полиморфной формой, соответствующей  $\gamma$ -хитину, а в ИК-спектре хитина *Eurygaster integriceps* характерен амид (I), характерный для Группа  $\alpha$ -хитина полностью расщеплена на две части ( $1656$  и  $1623 \text{ см}^{-1}$ ), установлено наличие линий поглощения.

По результатам рентгеноструктурного анализа полученного хитина установлено, что  $\gamma$  хитин *Melolontha melolontha*, хитин  $\beta$  *Leptinotarsa decemlineata* и хитин  $\alpha$  *Eurygaster integriceps* являются полиморфными формами.

По СЭМ-изображениям полученных хитиновых материалов установлено, что поверхность поверхности относительно ровная, пустоты практически отсутствуют.

Термический анализ хитин *Melolontha melolontha* 5% массы терялось при  $72 \text{ }^\circ\text{C}$ , 50% при  $376 \text{ }^\circ\text{C}$  и 97% при  $916 \text{ }^\circ\text{C}$ . Установлено, что максимальная температура разложения ( $\text{DTG}_{\text{max}}$ ) составляет  $365,2 \text{ }^\circ\text{C}$ . При изучении термограммы ДСК испарение связанной воды наблюдалось при  $96,6 \text{ }^\circ\text{C}$ , а максимальное разложение – при  $362,8 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Результаты ИК-спектра хитозана *Leptinotarsa decemlineata* следующие:  $\nu_{\text{OH}}-3377 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{NH}}-3271 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{CH}}-2923 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=O}}-1720 \text{ см}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{NH}_2}-1670 \text{ см}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{CH}_2}-1410 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-O-C}}-1018$ ,  $\nu_{\text{CH}}_{\text{пираниозное кольцо}}-993 \text{ см}^{-1}$ .

По результатам РФА хитозана у хитозана *Leptinotarsa decemlineata* наблюдались широкие дифракционные пики, которые считаются характерными участками хитозана при  $9,5^\circ$  и  $19,8^\circ$ . Степень кристалличности составляет 14,30%, кристаллическая структура тетрагональная.

Этап 6 на рисунке 1 представляет собой этап деацетилирования экстрагированного хитина, выход и качество полученного хитозана зависят от времени процесса, температуры и концентрации щелочи. Ниже (таблица б) представлены оптимальные условия проведения стадии деацетилирования хитина и полученные результаты:

Таблица 6.

**Оптимальные условия стадии деацетилирования и полученные результаты**

| Тип сырья                        | Время экстракции, мин | Темп. экстракции, °С | Конц. раствора NaOH, % | Выход по отношению к исходному сырью, % |
|----------------------------------|-----------------------|----------------------|------------------------|---|
| <i>Melolontha melolontha</i>     | 5                     | 90                   | 40                     | 12,75                                   |
| <i>Leptinotarsa decemlineata</i> | 5                     | 90                   | 40                     | 12,24                                   |
| <i>Eurygaster integriceps</i>    | 5                     | 80                   | 35                     | 8,64                                    |

По СЭМ-изображениям хитозана *Melolontha melolontha* было обнаружено существенные изменения его поверхности (наличие пор).

Хитозан *Eurygaster integriceps* в УФ-спектре 310 нм; 305 нм у хитозана *Leptinotarsa decemlineata*; хитозан *Melolontha melolontha* имел максимумы поглощения в нешироком диапазоне при 306 нм.

Уровень деацетилирования хитозана *Leptinotarsa decemlineata* определяли методом потенциометрического титрования. Изучена зависимость степени деацетилирования от времени деацетилирования. Ниже (таблица 7) представлены полученные результаты:

Установлено, что степень деацетилирования составила 86,3% при расчете методом элементного анализа и 85% при расчете методом ИК-спектроскопии.

Таблица 7.

**Зависимость степени деацетилирования от времени деацетилирования**

| Растворенная масса хитозана, мг | Объем отработанной щелочи, мл | Титр щелочи (моль/мл) | Количество израсходованной щелочи (моль) | Время деацетилирования (часы) | Степень деацетилирования (%) |
|---------------------------------|-------------------------------|-----------------------|--|-------------------------------|------------------------------|
| 200                             | 28,93                         | 0,0000311             | 0,000899                                 | 2                             | 76,8                         |
|                                 | 31,06                         |                       | 0,000965                                 | 3                             | 81,4                         |
|                                 | 34,51                         |                       | 0,001073                                 | 4                             | 88,9                         |
|                                 | 34,62                         |                       | 0,001117                                 | 5                             | 89,1                         |

Изучена связь между временем деацетилирования и молекулярной массой. Результаты представлены ниже (табл. 8):

Таблица 8.

**Зависимость молекулярной массы хитозана *Leptinotarsa decemlineata* от времени деацетилирования**

| Время ДА, час | СД, % | Темп., К | Буферный раствор   | К, мл/г               | $\alpha$ | Характерная вязкость $[\eta]$ , мл/г | Молекулярная масса, кДа |
|---------------|-------|----------|--|-----------------------|----------|--------------------------------------|-------------------------|
| 2             | 76,8  | 294      | 0,33М CH <sub>3</sub> COOH / 0,3М CH <sub>3</sub> COON а | 3,41*10 <sup>-5</sup> | 1,02     | 5,3201                               | 123,4                   |
| 3             | 81,4  |          |  |                       |          | 4,9244                               | 114,4                   |
| 4             | 88,9  |          |  |                       |          | 4,3665                               | 101,6                   |
| 5             | 89,1  |          |  |                       |          | 4,2086                               | 98,07                   |

Характеристические вязкости хитозана, полученного из *Leptinotarsa decemlineata*, определяли вискозиметрическим методом. По вязкости определяли молекулярную массу по формуле Марка-Куна-Хаувинка:  $\eta = KM^{\alpha}$   $[\eta]=5,3201$   $K=3,41 \cdot 10^{-5}$   $\alpha=1,02$   $M=123406$ ; 123,4 kDa

Молекулярную массу хитозанов, полученных из *Melolontha melolontha*, *Eurygaster integriceps*, также определяли вискозиметрическим методом. Результаты представлены ниже (табл. 9):

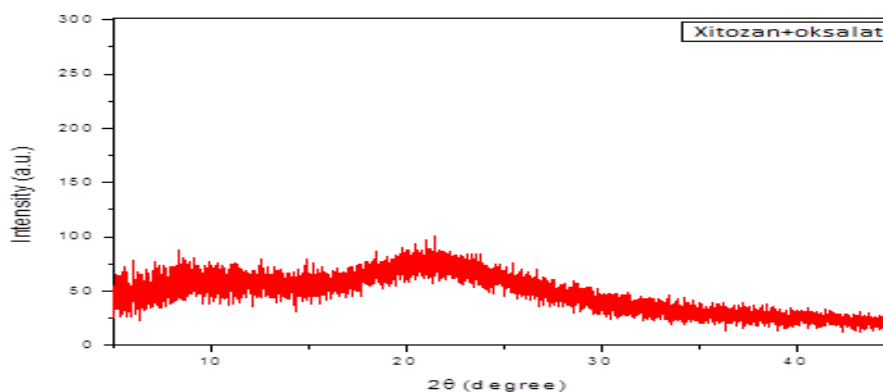
Таблица 9.

**Результаты определения молекулярных масс хитозанов *Melolontha melolontha* и *Eurygaster integriceps* вискозиметрическим методом (21 °С)**

| Источник хитозана             | СД, % | Буферный раствор             | К, мл/г                 | $\alpha$ | Характерная вязкость $[\eta]$ , мл/г | Молекулярная масса, кДа |
|-------------------------------|-------|------------------------------|-------------------------|----------|--------------------------------------|-------------------------|
| <i>Melolontha melolontha</i>  | 86,9  | 0,33М CH <sub>3</sub> COOH / | 3,41*10 <sup>-5</sup> * | 1,02*    | 5,9331                               | 137,4                   |
| <i>Eurygaster integriceps</i> | 91,6  | 0,3М CH <sub>3</sub> COONa   |                         |          | 3,9909                               | 93,07                   |

В ходе наших исследований были синтезированы N-ацилпроизводные хитозана с использованием насыщенных дикарбоновых кислот (щавелевой, малоновой, янтарной, глутаровой, адипиновой кислот), терефталевой кислоты, яблочной кислоты, лимонной кислоты, ЭДТА и малеинового ангидрида. Реакции протекают по механизму присоединения/отщепления, амидная функция аминогрупп восстанавливается и образуются амиды. В этом случае межмолекулярные водородные связи сильнее восстанавливаются за счет более крупных заместителей, создавая большее пространство для проникновения молекул воды.

При анализе ИК-спектра синтезированного щавелилхитозана появление пика поглощения, соответствующего связи C=O, в области 1645 см<sup>-1</sup> при сохранении максимумов поглощения основных функциональных групп в хитозане свидетельствует о том, что произошла реакция ацилирования. Также при сравнении дифрактограмм хитозана и продукта его N-ацилирования щавелевой кислотой (рис. 2) видно, что интенсивность дифракционных пиков при  $2\theta=9,5^\circ$  и  $2\theta=19,8^\circ$  существенно снижается:

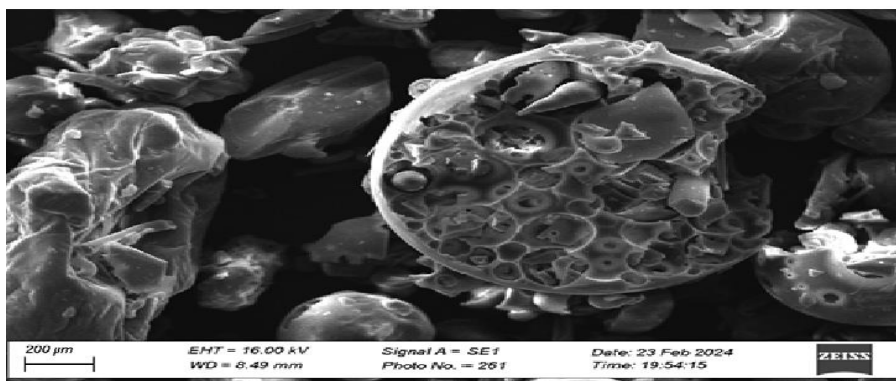


**Рисунок 2. Рентгеновская дифрактограмма щавелилхитозана**

Такое изменение, произошедшее в результате введения в цепь хитозана щавелильных групп, означает разрыв межмолекулярных водородных связей,

образующихся между амино- и водородными группами в хитозане. Кроме того, поскольку размер щавелильной группы больше Н, она нарушает порядок кристаллической структуры и повышает водосвязывающие свойства. По мере увеличения водосвязывающей способности увеличивалась аморфность вещества и уменьшалась кристалличность на 6,02%.

Анализируя топографические особенности щавелилхитозана с помощью СЭМ-изображения (рис. 3), было установлено, что на поверхности продукта образовалось большое количество пор, проявляющих сорбционные свойства.



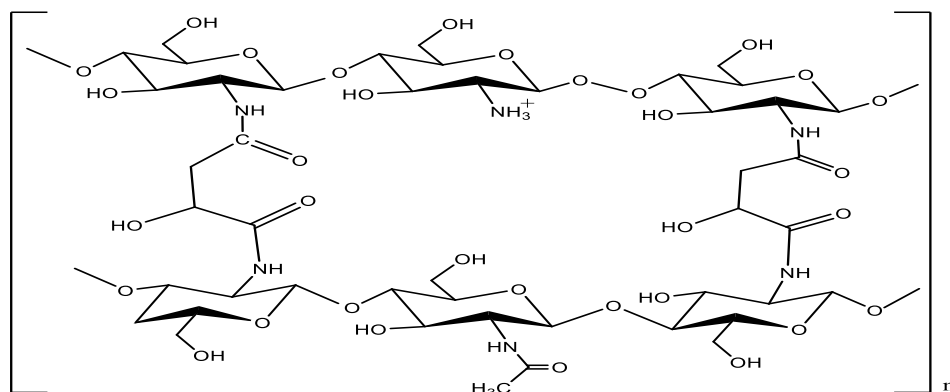
**Рисунок 3. СЭМ-изображение продукта N-ацилирования хитозана щавелевой кислотой**

Наличие таких разрывов можно объяснить введением щавелильных групп между макромолекулами полимера при модификации хитозана щавелевой кислотой, в результате чего полимерные цепи соединяются между собой посредством амидных связей.

Также в ИК-спектрах хитозановых изделий, изготовленных с малоновой, янтарной, глутаровой и адипиновой кислотами, можно увидеть образование интенсивных пиков поглощения, связанных со связью C=O, в диапазоне 1640-1680 см<sup>-1</sup>, тогда как линии поглощения, соответствующие основным функциональным группам хитозана, сохраняются. Это указывает на то, что реакция между ними произошла.

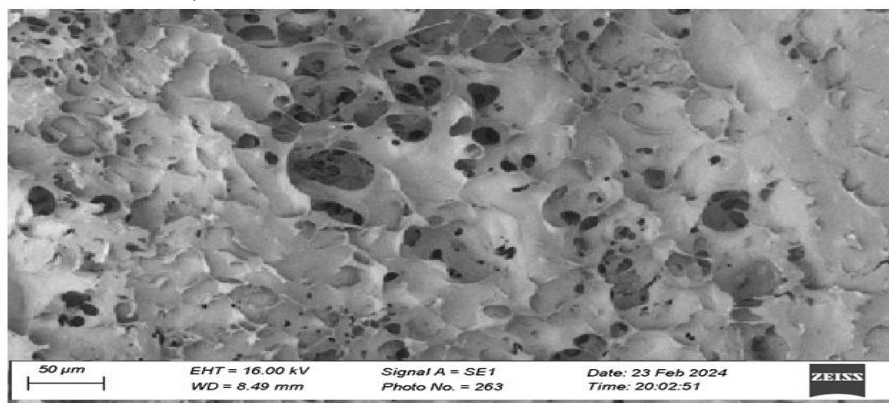
Продукт реакции N-ацилирования хитозана малеиновым ангидридом сохранил в ИК-спектре максимумы поглощения, относящиеся к основным функциональным группам хитозана, но в то же время достаточно интенсивный пик поглощения, принадлежащий связи C=O. Образуется в области 1662 см<sup>-1</sup>, линия поглощения молекулы хитозана в этой области ИК. Очень низкая интенсивность в спектре указывает на то, что произошла реакция ацилирования.

Реакция амидирования хитозана яблочной кислотой без катализатора протекает при относительно низких температурах. Чистые ковалентные связи возникают в результате дегидратации солевых мостиковых связей между свободными аминогруппами и кислыми карбоксильными группами хитозана. В результате происходит «сшивание» соседних макромолекул хитозана:



**Рисунок 4. Хитозан – продукт реакции яблочной кислоты.**

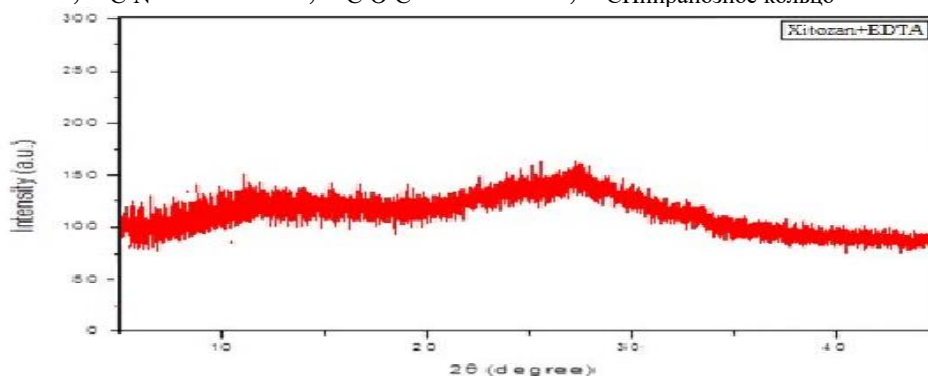
СЭМ-изображения полученного продукта (рис. 5) показывают образование множества микропор, способных поглощать больше воды и растворенных веществ, чем исходный хитозан.



**Рисунок 5. СЭМ-изображение продукта реакции хитозана и яблочной кислоты**

Реакция хитозана с лимонной кислотой протекает при более высоких температурах, чем с яблочной кислотой. Рентгенограмма и СЭМ-изображения показали, что полученный продукт имеет свойства, аналогичные свойствам других синтезированных N-ацильных производных.

Результаты ИК-спектра продукта реакции хитозана и ЭДТА следующие:  $\nu_{\text{NH}}$ -3435  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{OH}}$ -3242  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-H}}$ -2923  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=O}}$ -1668  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{CH}_2}$ -1419  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-N}}$ -1271  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-O-C}}$ -1016  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C}}$ пиранозное кольцо -911  $\text{cm}^{-1}$ .



**Рисунок 6. Рентгенодифрактограмма продукта реакции хитозана с ЭДТА**

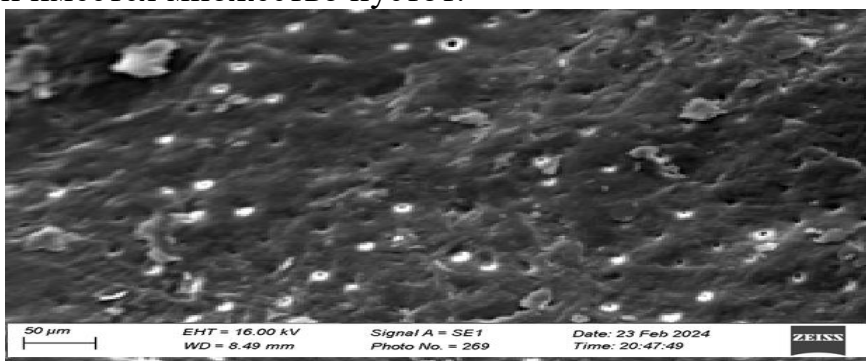
Рентгенограмма полученного продукта (рис. 6) свидетельствует об усилении аморфности вещества по сравнению с исходным хитозаном.

Синтез фталоилхитозана из хитозана осуществляли при относительно высоких температурах с использованием различных органических

растворителей терефталевой кислоты. В результате введения более крупной фталоильной группы между макромолекулами существенно уменьшаются межмолекулярные водородные связи. В ИК-спектре фталоилхитозана можно увидеть линии поглощения, характерные для ароматической группы (область  $793 \text{ см}^{-1}$ ), в отличие от хитозана. Также признаком завершения реакции является наличие в спектре линий поглощения, представляющих фталимидные группы (площадь  $1639 \text{ см}^{-1}$ ).

Также анализировали рентгеновскую дифрактограмму полученного продукта. По его словам, в отличие от хитозана у фталоилхитозана наблюдался один более широкий пик. Это означает, что продукт аморфен по сравнению с хитозаном.

На СЭМ-изображении фталоилхитозана (рис. 7) видно, что на его поверхности имеется множество пустот.



**Рисунок 7. СЭМ-изображение фталоилхитозана**

Это позволяет ему поглощать в несколько раз большую массу воды и растворенных в нем веществ.

Степень набухания (способность поглощать воду) гидрогелей на основе хитозана определяли при различных рН среды и температуре. Для этого 0,2 грамма щавелилхитозана экстрагировали и помещали в 50 мл воды с рН 7,0 при температуре  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Через 2 часа пробу извлекали из воды, свободную воду на поверхности тщательно вытирали фильтровальной бумагой и взвешивали. Полученная масса составила 4,605 гр.

Степень набухания определяли по следующему уравнению:

$$SD = \frac{A-B}{B} \quad SD=22,02$$

A-гидрогелевая масса после водопоглощения; B- сухая масса гидрогеля.

Также этот эксперимент проводился при других значениях рН и температурах. Результаты представлены ниже (таблицы 10-11).

**Таблица 10.**

**Степень набухания зависит от окружающей среды**

|           |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| <b>pH</b> | 6,0   | 6,2   | 6,4   | 6,6   | 6,8   | 7,0   | 7,2   | 7,4   | 7,6   |
| <b>SD</b> | 19,03 | 19,40 | 20,28 | 21,35 | 21,43 | 22,02 | 21,93 | 21,75 | 20,08 |

**Таблица 11.**

**Температурная зависимость степени набухания (рН=7)**

|                |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| <b>T, (°C)</b> | 10    | 15    | 20    | 25    | 30    | 35    | 40    | 45    | 50    |
| <b>SD</b>      | 17,07 | 17,98 | 19,85 | 22,02 | 21,65 | 20,44 | 20,13 | 18,52 | 16,96 |

Из приведенных данных (табл. 10-11) видно, что наилучшую степень

набухания щавелилхитозан имеет при температуре 25 °С, рН=7.

Также определяли степень набухания синтезированных N-ацилпроизводных хитозана при различных рН среды и температуре. Условия, демонстрирующие самые высокие уровни набухания этих веществ, перечислены ниже (таблица 12):

**Таблица 12.**

**Условия проявления наибольшей степени набухания  
N-ацилпроизводных хитозана**

| № | Реактив, используемый для получения N-ацилпроизводного хитозана | рН  | Т, °С | SD    |
|---|---|-----|-------|-------|
| 1 | Малоновая кислота   | 7,0 | 35    | 22,84 |
| 2 | Янтарная кислота  | 6,8 | 30    | 24,03 |
| 3 | Глутаровая кислота  | 7,0 | 30    | 24,65 |
| 4 | Адипиновая кислота  | 7,0 | 30    | 26,10 |
| 5 | Малеиновый ангидрид   | 6,6 | 40    | 20,45 |
| 6 | Яблочная кислота  | 7,0 | 25    | 17,19 |
| 7 | Лимонная кислота  | 6,8 | 25    | 15,28 |
| 8 | Терефталевая кислота  | 7,0 | 30    | 29,02 |

Из представленных выше данных видно, что степень набухания полученных производных увеличивается с удлинением цепи насыщенной дикарбоновой кислоты, причем степень набухания фталоилхитозана выше, чем у других образцов.

Обычно семена большинства растений перед посевом подвергаются нескольким агротехническим обработкам (смачиванию семян, дезинфекции). Сделаны все приготовления для отборных семян растений. Тем не менее, очень важным фактором является обеспечение достаточного количества воды после пересадки семян растений в почву. Избыток воды приводит к гниению семян. Иногда из-за недостатка влаги сроки их прорастания задерживаются. Поэтому очень целесообразно использовать гидрогели для обеспечения водой, необходимой для прорастания семян растений. Благодаря явлению осмоса они обеспечивают семенам достаточное количество влаги при непрерывном развитии. В таблице 13 показано влияние щавелилхитозанового гидрогеля на время прорастания семян различных растений:

**Таблица 13.**

**Влияние щавелилхитозанового гидрогеля на время прорастания семян  
различных растений**

| Название растения              | Т, °С | Обычное время прорастания, сут. | Время прорастания при нанесении гидрогеля, сут. | Масса использованного гидрогеля, мг |
|--------------------------------|-------|---------------------------------|---|-------------------------------------|
| Огурец (Орзу)                  | 25    | 3-5                             | 3   | 200                                 |
| Помидор (ТМК)                  | 25    | 4-5                             | 3   | 100                                 |
| Болгарский перец (Flamingo F1) | 26-28 | 8-10                            | 5-6   | 100                                 |
| Баклажан (Orient)              | 7-14  | 26-32                           | 22  | 100                                 |

|                 |       |      |     |     |
|-----------------|-------|------|-----|-----|
| express)        |       |      |     |     |
| Перец (Камбузи) | 20-24 | 8-10 | 7-8 | 100 |

Из приведенных данных (таблица 13) видно, что фталоилхитозановый гидрогель сокращает сроки прорастания семян растений. Кроме того, используемый гидрогель положительно влияет на урожайность, учитывая, что он сохраняет свои свойства даже на последующих стадиях развития растений.

В третьей главе диссертации, озаглавленной «**Материалы и методы (Экспериментальная часть)**», описываются характеристики используемых реактивов, оборудования, синтеза химических соединений, необходимых для проведения исследований, методики экспериментов и условий проводимых экспериментов.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые биополимер хитин был выделен из природного и местного сырья (*Melolontha melolontha*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Eurygaster integriceps*) путем усовершенствования классического метода, то есть добавления стадий делипидирования и депигментации. В результате качество получаемой продукции значительно повысилось.

2. Сравнивая различные физико-химические константы выделенных хитиновых веществ с литературными данными, установлено, что хитин  $\gamma$  *Melolontha melolontha*, хитин  $\beta$  *Leptinotarsa decemlineata* и хитин  $\alpha$  *Eurygaster integriceps* являются полиморфными формами, характерными для хитина.

3. Разработаны и предложены к использованию на практике оптимальные условия синтеза хитозана с высокой степенью деацетилирования и относительно низкой молекулярной массой из полученных хитиновых веществ. (Получен стандарт цифровой организации, зарегистрированный агентством «Узстандарт» (Ts 200845944-112:2023).

4. Информация по определению степени деацетилирования и молекулярной массы хитозана в учебнике «Химия высших молекулярных соединений» для студентов высших учебных заведений (Приказ Минвуза № 55 от 24 марта 2024 г. № 55017, Наука и инновации).

5. Синтезированы N-ацилпроизводные хитозана (с щавелевой, малоновой, янтарной, глутаровой, адипиновой кислотами, малеиновым ангидридом, яблочной, лимонной кислотами, ЭДТА, терефталевой кислотой). Изучены факторы, влияющие на ход реакций, и предложены оптимальные условия синтеза.

6. Изучена зависимость степени набухания синтезированных N-ацилпроизводных от почвенной среды и температуры. Установлено, что их применение положительно влияет на сроки прорастания семян некоторых растений (огурца, томата, баклажана, капусты) и рекомендовано использовать их в сельском хозяйстве.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARDING OF SCIENTIFIC DEGREE  
PhD.03/30.12.2019.K.05.01 AT FERGANA STATE UNIVERSITY**

---

**FERGANA STATE UNIVERSITY**

**KARIMOV SHERALI KHASANOVICH**

**OBTAINING CHITOSAN FROM NATURAL RAW MATERIALS AND ITS  
MODIFICATION**

**02.00.10–Bioorganic chemistry**

**DISSERTATION ABSTRACT of doctoral dissertation (PhD)  
on CHEMICAL SCIENCES**

**Fergana– 2024**

The title of the dissertation of doctor of philosophy (PhD) has been registered by the Ministry of Higher education, science and innovation of the Republic of Uzbekistan under B2024.2.PhD/K788.

The doctoral dissertation was conducted at Fergana state university.

The dissertation's abstract in three languages (uzbek, russian, english (resume)) can be found in the following webpages of the Scientific Council at Ferghana State University: ([www.fdu.uz](http://www.fdu.uz)) and Information-educational portal «ZiyoNet» ([www.ziynet.uz](http://www.ziynet.uz)).

**Scientific supervisor:**

**Khaitbayev Alisher Khamidovich**  
Doctor of chemical sciences, professor

**Official opponents:**

**Aripova Salimakhon**  
doctor of chemical sciences, professor

**Mo'minjonov Mirjalol Muqimjon o'g'li**  
doctor of chemical sciences, associate professor

**Leading organisation:**

**Kokand state pedagogical institute**

The defense of the dissertation will take place on «\_\_\_»\_\_\_\_\_ 2024 at \_\_\_ at the meeting of the Scientific council on award of scientific degree № PhD.03/30.12.2019.K.05.01 at Fergana state university at the following address: (19, Murabbiylar street, Ferghana city, 150100. Tel. (+99873) 244-44-02; fax: (+99873) 244-44-93, e-mail: [fardu\\_info@umail.uz](mailto:fardu_info@umail.uz)).

The dissertation can be reviewed at the Information Resource Center of Fergana State University (registration number № \_\_\_) Address: (19, Murabbiylar street, Fergana city, 150100. Tel. (+99873) 244-44-02; fax: (+99873) 244-44-93, e-mail: [fardu\\_info@umail.uz](mailto:fardu_info@umail.uz).)

The abstract of the dissertation was delivered on «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2024 y.  
(mailing report № \_\_\_ on «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2024 y.)

**V.U.Khudjaev**

Chairman of the Scientific Council  
awarding scientific degree, doctor of  
chemical sciences, professor

**Sh.Sh.Turgunboev**

Scientific secretary of the Scientific  
Council awarding scientific degree,  
PhD

**Sh.V.Abdullayev**

Chairman of the Scientific  
Seminar at the Scientific Council awarding  
scientific degree, doctor of  
chemical sciences, professor

## **INTRODUCTION (abstract of doctor of philosophy (PhD) dissertation)**

**The purpose of the research** is to extract chitin from local raw materials, identify the optimal extraction conditions, modify chitosan derived from chitin using selected dicarboxylic acids and anhydrides, and to determine the physical and chemical properties of the resulting products.

**The objects of the study** include local raw materials, specifically the May beetle (*Melolontha melolontha*), Colorado beetle (*Leptinotarsa decemlineata*) and the Sunn pest (*Eurygaster integriceps*).

### **The scientific novelty of the study is as follows:**

For the first time, chitin substances have been isolated from natural and local raw materials, and their polymorphic forms have been identified;

An improved extraction method for chitin was developed by adding a delipidation step to the classical extraction process;

Ten new N-acyl derivatives of chitosan were synthesized, with the success of the reactions and product yields shown to depend on various factors. The chemical structures of the obtained compounds were confirmed through various modern physicochemical methods;

The properties of chitosan-based hydrogels, including their water retention capacity and ability to deliver water and dissolved substances to plant seeds and roots, were demonstrated using different physicochemical techniques;

The application of the synthesized hydrogels was found to have a positive effect on the germination time of certain plant seeds.

**Implementation of the research results:** Based on the scientific findings on the extraction of aminopolysaccharide chitin from insects, which are common plant pests in the Republic, its conversion to chitosan, and the modification and application of chitosan:

The technical specifications for obtaining chitin from *Melolontha melolontha* and producing chitosan with a high degree of deacetylation and high yield have been approved by the Sanitary-Epidemiological Peace and Public Health Service of the Republic of Uzbekistan (Ts 200845944-112:2023). These technical conditions enabled the control of product quality and the technological process.

The results of chitin and chitosan extraction, as well as the determination of the molecular weight and degree of deacetylation of chitosan, were used in preparing the textbook *Chemistry of High Molecular Compounds* (Order No. 55 dated March 3, 2024, from the Ministry of Higher Education, Science, and Innovation). This contributed to strengthening the knowledge of specialists in the field of high molecular compound chemistry in higher educational institutions.

**Structure and scope of the dissertation.** The dissertation includes an introduction, three chapters, a conclusion, a list of references and appendices. The dissertation is written in the form of a computer text and has a volume of 114 pages.

**E'LON QILINGAN ISHLAR RO'YXATI**  
**СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ**  
**LIST OF PUBLISHED WORKS**

**I bo'lim (I част; part I)**

1. Karimov Sh., Xaitbayev A., Xabibullayeva N. *Leptinotarsa decemlineata* (Say) tarkibidan xitozan ajratib olish. // FarDU. Ilmiy xabarlar. 5-2021. – B. 36-41. (02.00.00; № 17)
2. Karimov Sh., Xaitbayev A. Xitozan ajratib olish usullarini optimallashtirish. // FarDU. Ilmiy xabarlar. 6-2022. – B. 471-474. (02.00.00; № 17)
3. Karimov Sh., Xaitbayev A. Xitin ajratib olish va uni deatsetillash jarayoni tahlili. // FarDU. Ilmiy xabarlar. 6-2023. – B. 22-26. (02.00.00; № 17)
4. Karimov Sh., Xaitbayev A. *Leptinotarsa decemlineata*dan olingan xitozanni deatsetillanish darajasini aniqlash. // O'zMU xabarlari. T.: 2024.3/1. ISSN 2181-7324. B. 390-392. (02.00.00; № 12)
5. Ш.Каримов. Определение полиморфных форм хитина выделенных из некоторых насекомых // Universum: химия и биология: электрон. научн. журн. 2024. 7(121). С 23-28. (02.00.00; № 2)
6. Sh.Karimov. Extraction of chitosan from *Eurygaster integriceps* // NamDU ilmiy axborotnomasi. 7-2024. – B. 74-77. (02.00.00; № 18)

**II бўлим (II част; part II)**

7. Karimov Sh. Xitin-aminopolisaxaridlar sinfi vakili. // Bioorganik kimyoning dolzarb muammolari. Xalqaro miqyosidagi ilmiy va ilmiy-texnik anjuman materiallari. Farg'ona, 2021-yil 23-noyabr, 54-56 b.
8. Khabibullaeva N.F., Karimov Sh.X., Sidikova N.A., Khaitbaev A.Kh. Obtaining chitin on the basis of insects. // Scientific-practical conference "Development and future of chemistry of natural compounds in Uzbekistan", dedicated to the 75th anniversary of the Department of Chemistry of Natural Compounds. (27<sup>th</sup> may), NUUZ, Tashkent, 2021. – P. 44-45.
9. Karimov Sh. *Melolontha melolontha* (may qo'ng'izi) tarkibidan xitozan ajratib olish. Research and education ISSN:2181-3191, Volume 1, ISSUE 2/2022. 407-413 b.
10. Karimov Sh. Ikki asosli kislotalar bilan xitozan tuzlarini olish. Ilm-zakovatimiz senga, ona-Vatan! FarDU, Respublika ilmiy-amaliy anjumani, 25.04.23 y., 37-38 b.
11. Karimov Sh. Pardaqa notlilardan xitozan ajratib olish. NamMTI, Oziq-ovqat va kimyo sanoatida innovatsion texnologiyalarni joriy qilish nomli Respublika ilmiy-amaliy konferensiyasi, 2023-yil 2-3-iyun, 309-310 b.
12. Karimov Sh. Xitozan va oksalat kislotasi asosida mikrogel olish. Zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqot usullarining ilmiy va ishlab chiqarish sohasidagi integratsiyasi. Xalqaro olimlar ishtirokidagi Respublika ilmiy-amaliy anjumani materiallari. 22-23-sentabr 2023-yil, 87 b.
13. Karimov Sh., Xaitbayev A., Nurmatova M. Euryaster integricepsdan xitozan ajratib olish // Xitin va uning hosilalari bo'yicha tadqiqotlar. Atoqli olim va davlat arbobi, O'zbekiston Respublikasi Polimerlar kimyosi va fizikasi instituti direktori, akademik Rashidova Sayyora Sharafovna tavalludining 80 yilligi. Xalqaro konferensiya materiallari. 2023-yil 2-3-avgust. 96-98 b.
14. Khabibullaeva N.F., Khaitbaev A.Kh. Karimov Sh. E. IR characterization of chitin isolated from *Leptinotarsa decemlineata* // XV Międzynarodowej naukowopraktycznej konferencji wykształcenie i nauka bez granic – 2019. Przemysł,

2019. Vol. 10. – P.39-41.

15. Sherali Khasanovich Karimov. Extraction of chitosan from certain insects // Development of pedagogical technologies in modern sciences. International scientific-online conference. Turkish, 2024. P-107-109.

16. Karimov Sh. Xitozanni malein angidrid bilan reaksiyasi tadqiqi. Zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqot usullarining ilmiy va ishlab chiqarish sohasidagi integratsiyasi. Xalqaro olimlar ishtirokidagi Respublika ilmiy-amaliy anjumani materiallari. 22-23-sentabr 2023-yil, 173 b.

