

**ПОЛИМЕРЛАР КИМЁСИ ВА ФИЗИКАСИ ИНСТИТУТИ
ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc. 02/30.12.2019.К/ФМ/Т.36.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ПОЛИМЕРЛАР КИМЁСИ ВА ФИЗИКАСИ ИНСТИТУТИ

ПИРНИЯЗОВ ҚУДРАТ ҚАДАМБАЕВИЧ

**АСКОРБАТ ХИТОЗАН *ВОМБУХ МОРИ*
СИНТЕЗИ, ХОССАЛАРИ ВА ҚЎЛЛАНИШИ**

02.00.06-Юқори молекуляр бирикмалар

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

Тошкент-2020

**Кимё фанлари бўйича фалсафа (PhD) доктори диссертацияси
автореферати мундарижаси**

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

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

Пирниязов Қудрат Қадамбаевич

Аскорбат хитозан *Bombyx mori* синтези, хоссалари ва
қўлланиши.....3

Пирниязов Кудрат Қадамбаевич

Синтез, свойства и применение аскорбат хитозана *Bombyx mori*.....21

Pirniyazov Kudrat Kadambayevich

Synthesis, properties and application of ascorbate chitosan *Bombyx mori*39

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ

List of published works.....42

**ПОЛИМЕРЛАР КИМЁСИ ВА ФИЗИКАСИ ИНСТИТУТИ
ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc. 02/30.12.2019.К/ФМ/Т.36.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ПОЛИМЕРЛАР КИМЁСИ ВА ФИЗИКАСИ ИНСТИТУТИ

ПИРНИЯЗОВ ҚУДРАТ ҚАДАМБАЕВИЧ

**АСКОРБАТ ХИТОЗАН *BOMBUX MORI*
СИНТЕЗИ, ХОССАЛАРИ ВА ҚЎЛЛАНИШИ**

02.00.06-Юқори молекуляр бирикмалар

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

Тошкент-2020

Кимё фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2019.2.PhD/К194 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Полимерлар кимёси ва физикаси институтида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифасида (polchemphys.uz) ҳамда «ZiyoNET» Ахборот таълим порталида (www.ziynet.uz) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар: **Рашидова Сайёра Шарафовна**
кимё фанлари доктори, профессор, академик

Расмий оппонентлар: **Рафиков Адхам Салимович**
кимё фанлари доктори, профессор
Мухамедиев Мухтаржан Ганиевич
кимё фанлари доктори, профессор

Етакчи ташкилот: **Биоорганик кимё институти**

Диссертация химояси Полимерлар кимёси ва физикаси институти ҳузуридаги илмий даражалар берувчи DSc.02/30.12.2019.K/FM/T.36.01 рақамли Илмий кенгашнинг 2020 йил «4» сентябрь соат 10:00 даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100128, Тошкент шаҳри, Абдулла Қодирий кўчаси, 7^б. Тел: (+99871) 241-85-94; факс: (+99871) 241-26-61, e-mail: polymer@academy.uz).

Диссертация билан Полимерлар кимёси ва физикаси институтининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (14 рақами билан рўйхатга олинган). (Манзил: 100128, Тошкент шаҳри, Абдулла Қодирий кўчаси, 7^б. Тел: (+99871) 241-85-94).

Диссертация автореферати 2020 йил «20» август куни тарқатилди.
(2020 йил «19» август даги 1 рақамли реестр баённомаси).



Н.Р. Ашуров

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

М.М. Усманова

Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш котиби, к.ф.н., катта илмий ходим.

А.А. Саримсоқов

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

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Дунёда табиий полимерлар асосида ўсимликларнинг ўсишини жадаллаштирувчи ва замбуруғли касалликларга қарши курашишда экологик хавфсиз бўлган препаратларга эҳтиёж ортмоқда. Бундай препаратлар юқори самарадорликка эга бўлиб, кам миқдорларда ҳам фаол жадаллаштирувчи таъсири туфайли қишлоқ хўжалигида ва ўсимликшуносликда касалликларга қарши комплекс восита сифатида қўлланилади.

Бугунги кунда жаҳонда хитозан ва унинг ҳосилаларини синтез қилиш ва уларнинг физик-кимёвий хоссаларини тадқиқ қилиш ҳамда улар асосида истиқболли препаратлар яратишга бағишланган илмий тадқиқотлар олиб борилмоқда. Бу борада хитозанни модификациялаб, сувда эрувчан ҳосилаларини синтез қилиш, тузилиши ва хоссаларини ўрганиш ҳамда унинг асосида ўсимликларнинг ўсиши ва ривожланишида яққол биофаоллик намоён қиладиган, комплекс таъсир қилувчи антимиқроб ва иммуннофаоллик хоссаларига эга бўлган экологик хавфсиз, махсус хоссали препаратлар яратиш муҳим аҳамият касб этади.

Республикамизда маҳаллий хом ашёлар асосида қишлоқ хўжалиги учун импорт ўрнини босувчи ва экспортга мўлжалланган экологик хавфсиз маҳсулотлар яратиш ва амалиётга татбиқ қилишга алоҳида эътибор қаратилмоқда. Жумладан, табиий полимерлар ва уларнинг ҳосилалари асосида турли хил қишлоқ хўжалик экинларига ишлов беришда қўлланиладиган маҳсулотлар олишда муҳим натижалар қўлга киритилган. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида¹ «...маҳаллий хомашё ресурсларини чуқур қайта ишлаш асосида юқори қўшимча қийматли тайёр маҳсулот ишлаб чиқариш, принципиал жиҳатдан янги маҳсулот ва технология турларини ўзлаштириш, шу асосида ички ва ташқи бозорларда миллий товарларнинг рақобатбардошлигини таъминлаш» вазифалари белгилаб берилган. Бу борада *Vombux tori* аскорбат хитозанини синтез қилиш ва олиш шароитларини тадқиқ қилиш, унинг тузилиши ва хоссаларини аниқлаш ҳамда қишлоқ хўжалигига қўллашга йўналтирилган илмий-амалий тадқиқотлар муҳим аҳамиятга эга.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги Фармони ҳамда, 2017 йил 17 февралдаги ПҚ-2789-сон «Фанлар академияси фаолияти, илмий-тадқиқот ишларини ташкил этиш, бошқариш ва молиялаштиришни янада такомиллаштириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги қарори, мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат

¹ Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича ҳаракатлар стратегияси тўғрисида» Фармони.

қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожлантиришининг VII. «Кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Дунёнинг кўпгина мамлакатларида хитозан ва унинг ҳосилаларини ўрганиш ҳамда уларни қўллаш бўйича илмий изланишлар жадаллик билан олиб борилмоқда. Чоп этилган нашрларнинг кўпчилиги хитозан ҳосилаларини олиш ва уларнинг физик-кимёвий хоссаларини ўрганишга бағишланган. Хитозан ҳосилаларини синтез қилиш усулларини ўрганиш бўйича илмий йўналишни ривожлантиришга M. Riccardo, K. Ogawa, X.L. Tian, Z. Yalinca ва қатор илмий мактаблар катта ҳисса қўшишган. Хитозаннинг органик кислоталар билан ҳосилаларини олиш ва улардан фойдаланиш соҳаларини кенгайтириш бўйича А.И. Гамзаде, В.П. Варламов, Г.Э. Карапетян ва бошқа олимларнинг илмий ишларини таъкидлаб ўтиш зарур.

Республикамизда академик С.Ш.Рашидова ва унинг шогирдлари ўз изланишлари билан хитозан ҳосилаларини синтез қилиш, тузилиш ва хоссаларини аниқлаш ҳамда амалиётга жорий қилишга ўз ҳиссаларини қўшган.

Ушбу изланишларга қадар адабиётларда аскорбат хитозанни суспензион усулда синтез қилиш, тузилиши, реакция кинетик хоссаларини ҳамда қишлоқ хўжалигида ўсимликларнинг ўсишини жадаллаштирувчи хусусиятларини аниқлаш бўйича илмий тадқиқот ишлари кам олиб борилмаган. Ҳозирги вақтда қишлоқ хўжалиги ўсимликларининг касалланиш даражаси ва тури ортиб бораётганлиги боис, ушбу йўналишда назарий-амалий тадқиқотларни амалга ошириш ҳамда юқори биологик фаолликка эга бўлган, хитозан ҳосилалари асосида экологик хавфсиз полимер асосли препаратларни яратиш истиқболларини юзага келтиради.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Полимерлар кимёси ва физикаси институти илмий тадқиқот ишлари режасининг ФА-А12-Т-009 «*Bombyx mori* (карбоксиметил-, сульфат-, аскорбат-) хитозанининг ҳосиласи ва наноҳосиласини олиш технологиясини ишлаб чиқиш» (2012-2014 йй); КА-12-001 «Хитозан ва унинг ҳосилалари металлокомплексларини олиш технологиясини ишлаб чиқиш, уларнинг қишлоқ хўжалиги экинлари касалликларини олдини олиш ва даволашда ишлатилиши (вилт, илдиз чириши ва монилиооз)» (2015-2017 йй); ПЗ 20170925130 «Хитозан ва унинг ҳосилалари асосида фунгицид, бактерицид ва инсектицид хоссали экологик хавфсиз комплекс препаратлар ишлаб чиқиш» (2018-2019 йй); ОТ-Ф7-01 «Нанополимер системалар: махсус хоссали материалларни яратишда кинетик ва электрон тузилиш асосларининг роли» (2016-2020 йй) мавзуларидаги фундаментал ва амалий лойиҳалари

доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади аскорбат хитозан *Bombyx mori* синтези, реакция кинетикаси, тузилиши ва биологик фаоллигини аниқлашдан иборатдир.

Тадқиқотнинг вазифалари:

Bombyx mori хитозани билан аскорбин кислотаси таъсирлашишини тадқиқ қилиш ва улар асосида аскорбат хитозан олиш;

аскорбат хитозаннинг ҳосил бўлиш кинетикаси ва структуравий характеристикаларини аниқлаш;

хитозанининг молекуляр характеристикалари ва концентрацияларининг аскорбат хитозан ҳосил бўлиши реакциясига таъсирини тадқиқ қилиш;

аскорбат хитозаннинг электрон тузилишини аниқлаш ва мақбул структурасини моделлаштириш;

аскорбат хитозаннинг биологик фаол хоссаларини аниқлаш.

Тадқиқотнинг объекти – хитозан, ипак қурти ғумбаги, аскорбин кислотаси, аскорбат хитозан ва унинг асосида олинган биологик фаол препаратлар ҳисобланади.

Тадқиқотнинг предмети – суспензион усулда аскорбин кислотаси ва *Bombyx mori* хитозани асосида аскорбат хитозан олиш жараёнини ўрганиш, аскорбат хитозан ҳосил бўлиш реакцияси кинетикаси ва уларнинг физик-кимёвий хоссаларини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг усуллари. Тадқиқотларда элемент анализ, ЯМР-, УБ-, ИҚ-спектроскопияси, рентгеноструктур ва сорбцион анализ, кондуктометрик титрлаш, вискозиметрия ва бошқа физик-кимёвий усуллардан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

илк бор *Bombyx mori* хитозани ва аскорбин кислотаси асосида сувда эрувчан аскорбат хитозан намуналари синтез қилинган, физик ва физик-кимёвий тадқиқот усуллари ёрдамида кинетик ва структура характеристикалари аниқланган;

аскорбат хитозаннинг хоссалари хитозаннинг молекуляр тузилиши, концентрацияси, реакциянинг рН муҳити, таъсирлашиш вақтига боғлиқлиги аниқланган;

илк бор аскорбат хитозаннинг молекуляр модели HyperChem 8.0 дастури асосида моделлаштирилган;

илк бор аскорбат хитозан олишнинг оптимал шароитлари аниқланган ва унинг қишлоқ хўжалик ўсимликларининг ўсишини жадаллаштирувчи ҳамда патоген замбуруғ ва бактерияларга қарши курашувчи препарат сифатида биологик фаолликга эга эканлиги исботланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

суспензион усулда аскорбат хитозан олиш имконини берувчи депротонланган хитозан олишнинг самарали усули ишлаб чиқилган;

сувли эритмада аскорбат хитозани олиш реакциясининг оптимал шароитлари, шунингдек, кинетик ва тузилиш характеристикалари аниқланган;

пленка ҳосил қилувчи, ўсишни жадаллаштирувчи, антимикроблик

хоссаларини намоён қилувчи, экологик хавфсиз, кам токсик аскорбат хитозан намуналарининг қишлоқ хўжалик ўсимликлари уруғларини экишдан олдин ишлов беришда қўлланилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончилиги. Аскорбат хитозан синтези ҳамда уларнинг физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш бўйича олиб борилган тажрибалар замонавий физик-кимёвий усуллар ёрдамида олинди. Иш бўйича хулосалар кимёвий жараёнларнинг кинетикаси замонавий назарияларида ишлатиладиган тенгламалардан фойдаланган ҳолда олинган натижалар асосида қилинди. Олинган натижаларнинг тасдиғи сифатида республика ва халқаро илмий конференцияларда муҳокамалар қилинган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.

Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти шундан иборатки, хитозанни депротонлаш натижасида амин гуруҳларининг аскорбин кислотасининг енол гуруҳлари билан донор-акцептор механизмида бирикиши аниқланган. Хитозаннинг аскорбин кислотаси билан таъсирлашиши натижасида синтез қилинган аскорбат хитозаннинг молекуляр модели HyperChem 8.0 дастури асосида моделлаштирилган. Реакция компонентлари миқдорини бошқариб, реакциянинг тартиби ва тезликлари ҳамда ҳароратга боғлиқлигини ўрганиш асосида реакциянинг фаолланиш энергияси аниқланган. Турли хил боғланиш даражасига эга бўлган сувда эрувчан аскорбат хитозани олиш шароитлари ва физик-кимёвий хоссалари ҳамда структуравий характеристикалари аниқланган.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти, маҳаллий хом ашё хитозан ва аскорбин кислотаси асосида пахта ва сабзавот-полиз ўсимликлари уруғларини экиш олдида қайта ишлашда ўсишни жадаллаштирувчи, фунгицидлик ва бактерицидлик хусусиятларига эга бўлган сувда эрувчан, экологик хавфсиз аскорбат хитозан намуналарини олишдан иборат. Тадқиқот натижаларининг амалий тадбиқи, табиий хомашё ипакчилик саноати чиқиндиси ҳисобланган тут ипак қурти ғумбагидан олинган хитозан ва аскорбин кислотаси асосида синтез қилинган аскорбат хитозан препарати воситасида Жиззах фермерлар уюшмаси тасарруфидаги фермер хўжаликларнинг 120 гектар ер майдонларида тадқиқотлар ўтказилган ҳамда ғўза ва буғдойдан юқори ҳосил олишга эришилган.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Аскорбат хитозан синтези ва унинг асосида биологик фаол препарат олиш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

аскорбат хитозан препарати билан қишлоқ хўжалик экинлари ғўза, буғдой ва соя уруғларини экишдан олдин ишлов беришда қўлланилган (Ўзбекистон Республикаси Қишлоқ хўжалиги вазирлигининг 2020 йил 3 июлдаги № 02/021-2018-сон маълумотномаси). Натижада қишлоқ хўжалик экинларининг бир текисда униб чиқишига, ўсишига, ривожланишига ва юқори ҳосил олишга эришиш ҳамда амалиётга жорий қилиш имконини берган;

аскорбат хитозан препарати “Ўзбекистон-5” ва “Ўзбекистон-6” навли

ипак қуртларини ва уларнинг озуқаларини ишлов беришда фойдаланилган (Ўзбекистон Республикаси Ипакчилик уюшмасининг 2020 йил 23 июлдаги № 2-1/1449-сон маълумотномаси). Натижада ипак қуртининг яшовчанлигини, ҳосилдорлигини ошириш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Диссертация бўйича олинган асосий натижалар 6 та халқаро ва 12 та республика илмий-амалий анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 27 та илмий ишлар чоп этилган, шулардан, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг фалсафа докторлик (PhD) диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 4 та мақола, шу жумладан, 3 таси республика ва 1 таси хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация кириш қисми, тўртта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхатидан иборат. Диссертациянинг ҳажми 106 бетни ташкил этади.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида диссертация долзарблиги ва зарурати асосланган, тадқиқотнинг мақсад ва вазифалари, объектлари ва предметлари белгиланган, Ўзбекистон Республикасида фан ва технологияларни ривожлантиришнинг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, унинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг ишончлилиги асосланган, назарий ва амалий аҳамияти очиб берилган, тадқиқот натижаларининг амалиётга жорий этиш истиқболлари бўйича хулосалар келтирилган.

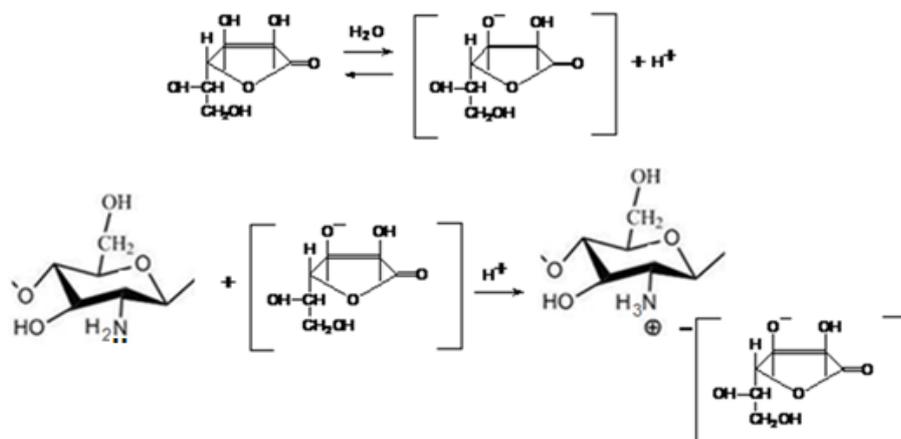
Диссертациянинг «**Хитозаннинг органик кислоталар билан** номли биринчи бобда хитозаннинг органик кислотали ҳосилаларининг олиниш усуллари, тузилиши, функционал фаоллиги, шунингдек, физик-кимёвий ва структур хоссаларининг синтез шароитлари билан боғлиқлигини ўрганиш борасидаги ва хитозаннинг кислотали ҳосилаларининг турли хил соҳаларда қўлланилишига бағишланган адабиётлар шарҳи келтирилган.

Диссертациянинг «**Объектлар ва тадқиқ этиш методлари**» номли иккинчи боби тадқиқот объектлари ва реагентлар тавсифлари ҳақидаги методик қисмдан ҳамда хар-ҳил моль нисбатларига эга аскорбат хитозан намуналарини синтез қилиш усуллари, аскорбат хитозан намуналарининг структураси ва физик-кимёвий кўрсаткичларини тадқиқ қилиш усуллари, *Bombyx mori* аскорбат хитозаннинг биологик хоссаларини аниқлаш усуллари тавсифланган.

Диссертациянинг «**Аскорбат хитозан *Bombyx mori* синтези, тузилиши**» номли учинчи бобда депротонланган *Bombyx mori* хитозани (ХЗ) намуналарини олиш, депротонланган хитозан ва аскорбин кислотаси (АК) иштирокида аскорбат хитозанини синтезига оид тадқиқот натижалари берилган.

Маълумки, маҳаллий хомашёлар асосида экологик хавфсиз маҳсулотлар

ишлаб чиқаришга бўлган эътибор ортиб бормоқда. Шу муносабат билан *Bombux mori* хитозани асосида янги сувда эрувчан препаратлар олиш ғояси илгари сурилди. Аскорбат хитозанни суспензион усулда олиш истиқболли йўналишлардан ҳисобланади. Ишқорий шароитда суспензион усулда депротонланган хитозан ажратиб олинди ва қуйида келтирилган схемага мувофиқ аскорбин кислотасининг эквимольяр миқдорини қўшиш орқали сувли муҳитда аскорбат хитозан синтези амалга оширилди.



Хитозан аскорбин кислотасининг сувли муҳитида яхши эриши сабабли реакциялар сувда $t=25-50^{\circ}\text{C}$ интервалида амалга оширилган.

Хитозанни аскорбин кислотаси билан таъсирлашиш жараёни дастлабки компонентлар эритмалари концентрацияларини, рН кўрсаткичи, ҳарорат, реакциянинг давомийлиги ва компонентларнинг- ХЗ:АК моль нисбатларини Реакция учун суспензион чўктириб, ажратиб олинган хитозанни ишлатишнинг моҳияти эркин амин гуруҳларини депротонланган ҳолатга ўтказишдан иборат. Қаттиқ занжирли хитозаннинг дастлабки 0,5 М ишқор эритмаси билан ишлови дастлабки хитозан амин гуруҳларининг депротонланишига олиб келиб, макромолекуладаги гидроксил гуруҳларининг водород боғлари кучсизланишига ва молекулалараро таъсирнинг камайишига сабаб бўлади, бу функционал гуруҳлар бирикишини осонлаштиради. Реакция жараёнида аскорбин кислотасининг хитозан макромолекулалари билан таъсирлашиш жараёни кўп жиҳатдан рН ва температурага ва хитозаннинг деацетилланиш даражасига (ДД) боғлиқ бўлади. Компонентлар моль нисбатлари 2:1 ва рН 4-6,8, $t=25-50^{\circ}\text{C}$, реакция давомийлиги 30 мин. бўлган шароитда реакция олиб борилганида таркибида аскорбин кислотаси миқдори ўртача 25% гача бўлган сувда эрувчан намуналар олинди. Реакция ҳароратининг 70°C дан оширилганида аскорбат хитозан молекуласининг деструкцияси юз бериши сабабли аскорбат хитозан ҳосил бўлиш реакциясини амалга ошириш қийин кечди. АХЗ намуналари таркибида хитозан миқдори ортиши билан (ХЗ:АК 3:1, 4:1, 5:1, 6:1, 8:1) намуналарнинг сувда эрувчанлиги камайиб бориши кузатилди.

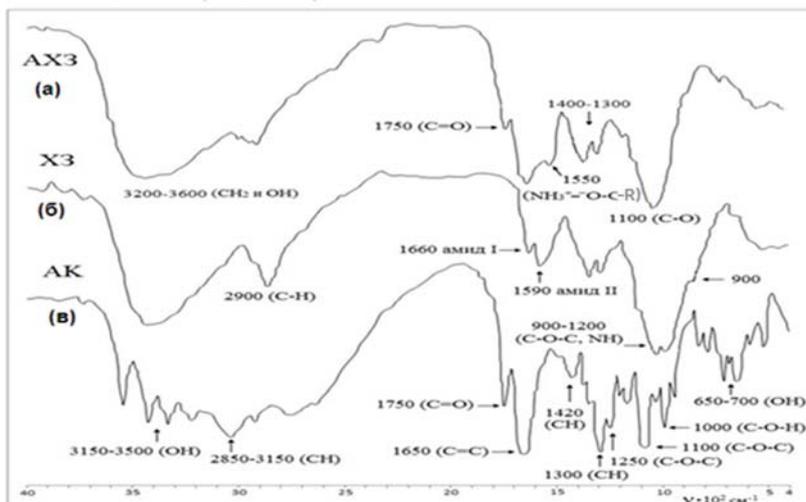
АХЗ ҳосил бўлганлигининг далили, элемент тахлили маълумотларида акс этди. Аскорбат хитозан ҳосил бўлиш реакциясидан кейин полимернинг умумий азот миқдори камайганлиги ўринли ҳисобланади, зеро дастлабки

хитозанда азот миқдори 7,80 % бўлса, дастлабки компонентлар моль нисбати 2:1 бўлганида олинган аскорбат хитозан таркибида азот миқдори ўртача 4,16% ни ташкил этди.

Қайд қилиш мумкинки, аскорбат хитозан сувда яхши эрувчан бўлиб, айна ҳолда дастлабки хитозан сувда эриш хусусиятига эга эмас. Бу ҳолат гидрофил бўлган енол гуруҳларнинг бирикиши натижасида юзага келиб, АХЗ ҳосил бўлганлиги ҳақидаги фикрни яна бир бор тасдиқлади.

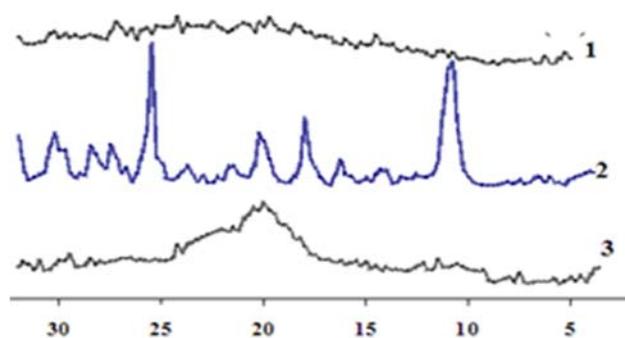
ХЗ ва АХЗ молекуляр тузилишидаги фарқ ИҚ-спектроскопия усули ёрдамида баҳоланди. Хитозан ИҚ- спектрида 1670-1600 cm^{-1} амид-I ва амид-II функционал гуруҳларига хос бўлган ютилишлар кузатилди. Шу билан бирга 1320, 1270, 1140 cm^{-1} соҳасидаги ютилишлар аскорбин кислотанинг C_3 -, C_2 -, C_5 -гидроксил гуруҳлари учун характерли.

Олинган аскорбат хитозан ИҚ-спектрида хитозан ва аскорбин кислотаси спектрларидаги ютилишларидан фарқли ютилишлар кузатилди (1-расм). $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$ боғланишларига таълуқли 1720 ва 1600 cm^{-1} ютилишларнинг қисқа тўлқинли соҳага силжишига оид бир қатор фарқлар аниқланди. Хитозан учун хос бўлган ютилишлар 1400-900 cm^{-1} диапазонида намоён бўлди. Ацетамид ва амин гуруҳлари учун хос ютилишларнинг 1660 cm^{-1} дан 1550 cm^{-1} соҳасида силжишлари кузатилди. Аскорбат хитозан ИҚ-спектрида дастлабки компонентлар - хитозан ва аскорбин кислотаси ИҚ спектрларига нисбатан кузатилган характеристик ютилиш интенсивлиги ўзгаришлари ва ютилишлар силжишлари хитозаннинг сувда эрувчан ҳосиласи –аскорбат хитозан ҳосил бўлишидан далолат беради (1-расм).



1-расм. *Bombyx mori* аскорбат хитозани (а) ва *Bombyx mori* хитозани (б), аскорбин кислотаси (в) ИҚ –спектрлари

Аскорбат хитозаннинг рентгенструктуравий тадқиқотлари олиб борилиши натижасида хитозаннинг аскорбин кислотаси билан таъсирлашиши сабабли устмолекуляр структура ўзгариши аниқланди (2-расм).



2θ

2-расм. *Bombyx mori* аскорбат хитозан (1), аскорбин кислотаси (2), *Bombyx mori* хитозани (3) дифрактограммаси

Олинган аскорбат хитозаннинг рентгенограммасида $2\Theta=10,3; 20,0; 23,3; 30^{\circ}$, диапазонда хитозаннинг ацетамид ва амин гуруҳларининг кристалл участкаларига ҳос рефлексларининг камайиши кузатилди. Рентгеноструктур тадқиқотлар аскорбат хитозан ҳосил бўлишида хитозан амин гуруҳларининг аскорбин кислотасининг енол гуруҳлари билан таъсирлашиши натижасида намунанинг устмолекуляр тузулиши ўзгаришини тасдиқлайди. Дастлабки компонентлар – хитозан ва аскорбин кислотаси рентгеноструктур тадқиқотлар натижаларига нисбатан АХЗ характеристик рефлекслар интенсивлигининг ўзгаришлари сувда эрувчан хитозан ҳосиласи ҳосил бўлганидан далолат беради.

Компонентлар ХЗ:АК турли нисбатларида реакция олиб борилди. ХЗ/АК 4:1 нисбатда олинган АХЗ намуналари таркибида аскорбин кислотанинг боғланиш даражаси (БД) энг катта қийматга эга бўлиб, мазкур кўрсаткич 83,3% га қадар етиши аниқланди (1-жадвал).

1-жадвал

ХЗ нинг АК билан боғланиш даражасининг ХЗ:АК нисбатига боғлиқлиги,
 $t=50^{\circ}\text{C}$, $\tau=1$ соат

(ХЗ:АК) Моль нисбати	($M_{\text{АК}}_{\text{наз.}}$, %)	($M_{\text{АК}}_{\text{амал.}}$, %)	($M_{\text{АК}}_{\text{наз.}}/$ ($M_{\text{АК}}_{\text{амал.}}$)	Унум, %
2:1	35,3	20,8	58,0	60,0
3:1	19,1	12	63,0	62,6
4:1	15,0	12,5	83,3	92,4
5:1	12,4	9,3	75,0	89,5
6:1	10,6	8,9	83,9	87,0
8:1	8,15	6,55	80,4	89,2

Олинган натижалардан кўринадикки, реакция системада аскорбин кислотанинг моль нисбати ортиши билан, мувофиқ равишда аскорбат хитозан таркибида аскорбин кислотаси миқдори ортиши кузатилди. Компонентлар моль нисбатлари 4:1 нисбатдан ортиши билан аскорбин кислотасининг хитозанга боғланиш даражаси ва олинган реакция маҳсулоти унуми сезиларсиз ўзгариши аниқланди. Демак, аскорбин кислотасининг хитозан билан максимал боғланиш даражаси компонентлар ХЗ:АК 4:1 бўлганида юз беради ва оптимал нисбат ҳисобланади. Бу хитозаннинг амин гуруҳлари ва аскорбин кислотанинг максимал боғланиши юз беришидан далолат беради.

АХЗ намуналарини олиш реакцияси кинетикаси функционал гуруҳларнинг электрон ўтишларига асосланган УБ- спектроскопияси методидан фойдаланилган ҳолда аниқланди (2-жадвал).

Аскорбат хитозан ҳосил бўлишида хитозаннинг амин гуруҳлари билан аскорбин кислотанинг енол гуруҳлари таъсирлашуви юз беради. Бу эритма концентрациясига тўғри пропорционал бўлган оптик зичликнинг ўзгаришига олиб келади. Реакция давомида ютилиш интенсивлиги ўзгаришини ўлчаш орқали аскорбат хитозан ҳосил бўлиш реакциясининг тезлик константаси ва реакция тезликлари аниқланди. Аскорбат хитозан ҳосил бўлиш реакциясининг тезлик константаси қиймати эритманинг оптик зичлик логарифми билан вақт орасидаги боғлиқлик графигининг тангенс бурчагини аниқлаш орқали ҳисоблаб топилди (2-жадвал).

2-жадвал

Аскорбат хитозан ҳосил бўлиш реакциясининг кинетик катталиклари

№*	Реакцион система оптик зичлиги $D=\epsilon \cdot C l$ (λ max)	Реакция вақти τ , сек	Реакция тезлиги v , моль/л·с	Реакция тезлик константаси, $K=1,0 \cdot 10^{-4}$
1.	3,170	0	—	
2.	3,110	50	$1,40 \cdot 10^{-3}$	
3.	3,037	100	$1,30 \cdot 10^{-3}$	
4.	3,030	150	$9,30 \cdot 10^{-4}$	
5.	2,979	200	$9,50 \cdot 10^{-4}$	
6.	2,960	250	$8,40 \cdot 10^{-4}$	
7.	2,970	300	$6,70 \cdot 10^{-4}$	

№*- УБ - спектрометридаги ўлчашлар сони

Жадвалдан кўриниб турибдики, реакция давомийлиги ортиши билан аскорбин кислотанинг боғланиш даражаси тезлиги камайиб боради, бу вақт ўтган сайин таъсирлашаётган дастлабки компонентларнинг функционал гуруҳлар миқдорининг нисбатан камайиб бориши билан изоҳланиши мумкин. Аскорбат хитозан ҳосил бўлиш реакцияси тезлик константаси $K=1,0 \cdot 10^{-4}$ га тенглиги аниқланди.

Турли миқдордаги аскорбин кислотаси сақлаган АХЗ намуналарини олиш имконияти ҳарорат ўзгариши билан бевосита боғлиқ бўлади, шунингдек, реакция температураси ортиши билан аскорбат хитозан ҳосил бўлиш реакциясининг унуми ортиб боради.

Ҳароратнинг ортиши натижасида АК нинг намуналар таркибидаги БД 55 % дан 77% гача ортиши қайд этилди (3-жадвал).

Олинган натижалар шуни кўрсатдики, реакциянинг ҳарорати ортиши билан аскорбат хитозан таркибида аскорбин кислота миқдорининг (11,2 % дан 15,4% гача) ортиши ва хитозаннинг аскорбин кислотаси билан боғланиш даражасининг ортиши кузатилди. Шу билан бирга аскорбат хитозан ҳосил бўлиш реакция тезлигининг $2,01 \cdot 10^{-5}$ дан $2,83 \cdot 10^{-5}$ гача ортиб бориши аниқланди. Аскорбат хитозан таркибида аскорбин кислотаси миқдори ортиши билан умумий азот миқдори камайиб бориши температуранинг таъсирини кўрсатади. Бироқ ҳароратнинг 55°C дан ортиши билан аскорбин

кислота миқдорининг ортиши юз бермаслиги, ушбу реакция ҳароратида юқори мувозанат константасига эришилганлигидан далолат беради.

3-жадвал

Хитозаннинг аскорбин кислотаси билан боғланиш даражасининг ҳароратга боғлиқлиги. ХЗ:АК моль нисбати (4:1), $t=15$ мин., конц. $[АК]=0,03$ мол/л

$T, ^\circ C$	$N_{об}, \%$	АК ҳисобланган концентрацияси, $C\%$	АК экспериментал концентрацияси, $C\%$	Боғланиш даражаси, $\%$	K_p	Реакция тезлиги $\cdot 10^{-5}$ моль/л \cdot с.
25	3,95	20,0	11,2	55,0	1,04	2,01
35	3,77	20,0	14,0	70,0	3,20	2,56
45	3,74	20,0	15,1	75,5	5,08	2,77
55	3,71	20,0	15,4	77,0	5,80	2,83
65	3,75	20,0	14,6	73,3	4,20	2,72

Аскорбат хитозан ҳосил бўлиш реакцияси фаолланиш энергияси 13,38 кДж/моль га тенглиги аниқланди. Хулоса ўрнида айтиш мумкинки, аскорбат хитозан ҳосил бўлиш реакциясида $55^\circ C$ ҳароратда энг юқори мувозанат константасига эришилади, ҳароратнинг кейинги ортиши реакциянинг унуми ва мувозанат константасининг камайишига олиб келди.

Реакция вақтининг *Bombux mori* хитозаниниг аскорбин кислотаси билан тасирлашиш жараёнига боғлиқлигини ўрганиш бўйича тадқиқотлар ХЗ:АК нинг доимий моль нисбати (2:1) ва ҳарорат $25^\circ C$ бўлган шароитда олиб борилди. Намуна таркибидаги аскорбин кислотаси миқдори $(M_{АК})_{амал.}$ йодометрик титрлаш методи орқали аниқланди. Тадқиқот натижалари назарий ҳисоблашлар билан таққосланди ва хитозаннинг аскорбин кислотаси билан боғланиш даражаси $(M_{АК})_{амалий.}/(M_{АК})_{назарий.}$ нисбатига асосан баҳоланди (4-жадвал).

4-жадвал

Аскорбин кислотаси боғланиш даражасининг реакция вақтига боғлиқлиги. ХЗ:АК моль нисбати (2:1), $t=25^\circ C$, конц. $[АК]=0,03$ мол/л

τ , мин	pH^*	$(M_{АК})_{амал.}, \%$	$(M_{АК})_{наза.}, \%$	$(M_{АК})_{амал.}/(M_{АК})_{наза.}$	$(v)_{моль / л. с.}$	$lgKc$
20	5,10	22,00	35,34	0,62	$4.1 \cdot 10^{-5}$	1,18
30	5,25	23,30	35,34	0,66	$2.9 \cdot 10^{-5}$	1,29
40	5,42	25,20	35,34	0,71	$2.4 \cdot 10^{-5}$	1,53
60	5,51	27,20	35,34	0,77	$1.7 \cdot 10^{-5}$	1,83

Реакция компонентларининг мувозанат концентрациялари қийматлари асосида АХЗ ҳосил бўлиш реакциясининг константаси ҳисобланди.

АХЗ ҳосил бўлиш реакциясини тавсифловчи муҳим фактлардан бири, компонентларни эритмада аралаштириш давомида pH кўрсаткичининг ошиши юз беришидир. Реакция қуйидаги схема асосида амалга ошади:



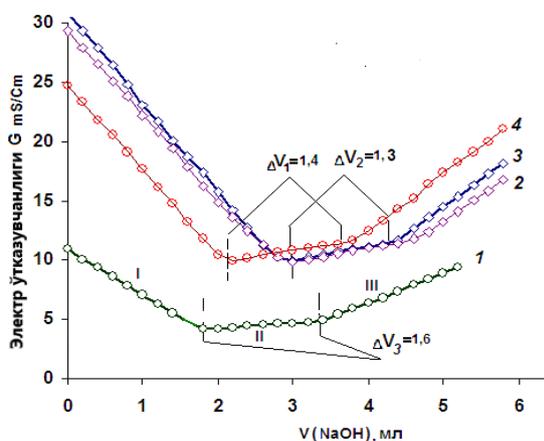
таъсирлашишнинг ифодаланган стехиометрик реакцияси асосида концентрацион мувозанат константасини қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$K = [XЗ \cdot АК]_{\infty} / [XЗ]_{\infty} \cdot [АК]_{\infty}$$

4- жадвалда келтирилган натижалардан кўриниб турибдики, реакция вақтининг 20–60 минут вақт интервалида ортиши билан олинган АХЗ намуналаридаги аскорбин кислотаси миқдори 22-27 % ораликда ортди. Олинган натижалардан маълумки, реакция вақти ортиши билан эритманинг рН кўрсаткичи 5,5 га қадар, аскорбин кислотанинг боғланиш даражаси ва маҳсулот унуми ортиши кузатилди.

ХЗ нинг АК билан таъсирлашиш реакциясининг ўртача тезлиги $v = 2,78 \cdot 10^{-5}$ моль/л.с. га тенглиги аниқланди. Олинган натижалар АХЗ таркибида аскорбин кислотаси миқдори ортиши билан АХЗ ҳосил бўлиш реакцияси константаси ортиб боришини тасдиқлади. Эритманинг рН кўрсаткичи ортиши аскорбин кислотанинг хитозан билан таъсирлашиши билан боғлиқ.

Маълумки, сирка кислотаси (СК) ва аскорбин кислотаси кучсиз электролит ҳисобланади ва сувли эритмада бутунлай диссоциацияга учрамайди ($pK_{[АК]} = 7,94 \cdot 10^{-5}$, $pK_{[СК]} = 1,74 \cdot 10^{-5}$). Шу боисдан хитозаннинг аскорбин кислотаси билан аралашмаси NaOH билан титрланганида фақат эркин амин гуруҳларининг титрланиши содир бўлади. Бу далиллар аскорбат хитозанга нисбатан хитозаннинг аскорбин кислотаси эритмасида эритилганида мустақкам кимёвий боғлар ҳосил бўлмаслигини тасдиқлайди. АХЗ намуналарининг сувли эритмалардаги барқарорлиги ўрганилди (3-расм).



3-расм. Намуналар эрифтритметрик титрлаш эгрилари:

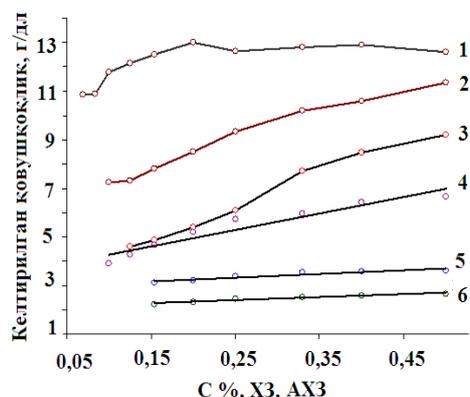
1- ХЗ; 2- ХЗ:АК (3:1) (БД 63% С%-АК=12%)+ 0,1 Н НСІ; 3-ХЗ:АК (4:1) (БД 83,3 % С%-АК=12,5%)+ 0,1 Н НСІ; 4-ХЗ:АК (6:1) (БД 83% С%-АК=8,9 %)+ 0,1 Н НСІ.

Дастлабки хитозан эрифтритметрик кондуктометрик тадқиқотларидан кўринадики, титрлаш эгрилари учта зонага бўлинади, яъни: хлорид кислота, хитозаннинг амин гуруҳлари, ортиқча NaOH ишқори титрланади. Амин гуруҳларини титрлаш учун сарфланган ишқор ҳажми $\Delta V_3=1,6$ мл, (1–эгри, II зона) га тенг. Нисбатлари 3:1, 4:1, бўлган аскорбат хитозан намуналарининг амин гуруҳларини титрлаш учун сарфланган ишқор ҳажми хитозанга нисбатан кам бўлиб, $\Delta V=1,3$ мл ни (2, 3–кондуктометрик эгрилар) ташкил қилди. Аскорбат хитозан компонентлар нисбати ХЗ:АК=6:1 (4–эгри) бўлган намуна эрифтритметрини титрлаш учун ўртача $\Delta V_3=1,4$ мл ишқор сарфланди. Аскорбат хитозан таркибида аскорбин кислотаси миқдорининг ортиши билан

амин гуруҳларини титрлаш учун сарфланадиган ишкор миқдорининг сезиларли камайиб бориши ва титрлаш диапазони нисбатан ўнга силжиши кузатилди.

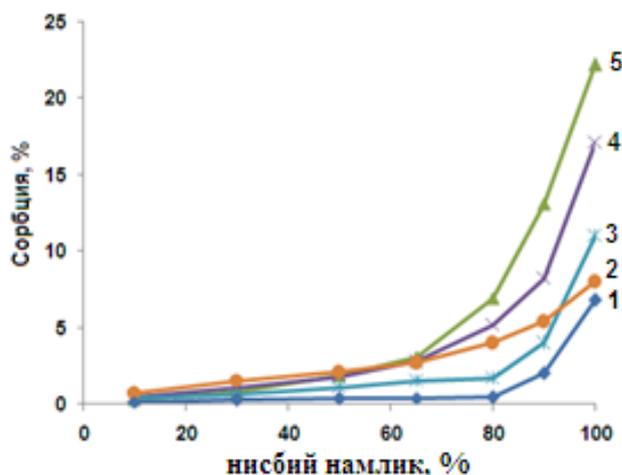
Демак, сувли эритмада аскорбин кислотаси ва хитозан донор-акцептор боғлари воситасида таъсирлашиши аниқланди.

Хитозан ва аскорбат хитозан полимер занжирлари тузилишидаги фарқ уларнинг келтирилган қовушқоқлик қийматларида ҳам намоён бўлди. Хитозаннинг ва у асосида олинган Хитозан ва АХЗ намуналари эритмаларининг полиэлектрولитик эффеқтини аниқлаш мақсадида вискозиметрик тажрибалар 2% ли CH_3COOH эритувчисида олиб борилди. АХЗ намуналари таркибида аскорбин кислотаси миқдори ортиб бориши билан келтирилган қовушқоқлик катталиги камайиб бориши ва полиэлектрولитик хоссани намоён қилмаслиги аниқланди. Олинган натижалар 4-расмда келтирилди.



4-расм. Намуналарнинг келтирилган қовушқоқликлари: 1- ХЗ; 2- ХЗ:АК (8:1); 3-ХЗ:АК (6:1); 4-ХЗ:АК (5:1); 5-ХЗ:АК (4:1); 6-ХЗ:АК (3:1).

Олинган АХЗ намуналари сорбцион фаолликларининг дастлабки компонентлар моль нисбатларига боғлиқлиги ўрганилди. ХЗ ва АХЗ намуналарининг сорбцион тадқиқотлари симобли йўлаклар ва кварц юклари бўлган Мак-Бэн юқори вакуумли қурилмасида 298 К ва ҳавонинг қолдиқ босими 10^{-3} - 10^{-4} Па бўлган шароитда олиб борилди. Тадқиқотлар 25°C ва нисбий намлик (10-100%) бўлган оралиқда олиб борилди (5-расм).



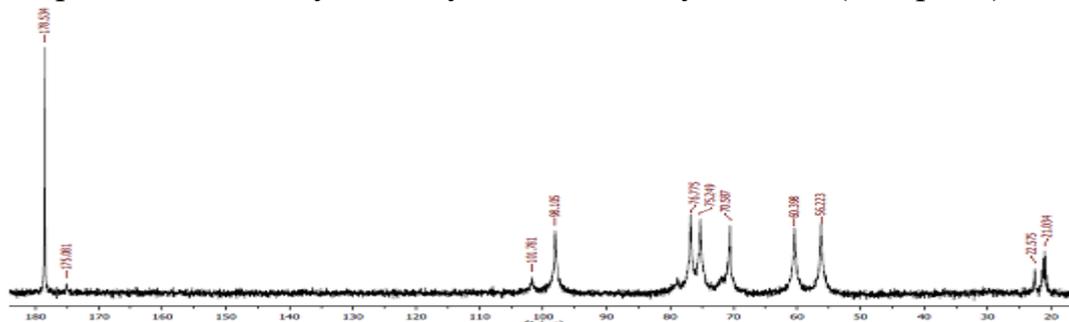
5-расм. Сув буғлари сорбциясининг боғлиқлиги: 1– аскорбин кислотаси; 2– хитозан; 3–АХЗ (ХЗ:АК 3:1); 4– АХЗ (ХЗ:АК 2:1); 5– АХЗ (ХЗ:АК 1:1).

Олинган натижалардан кўринадики, нисбий намликнинг қуйи

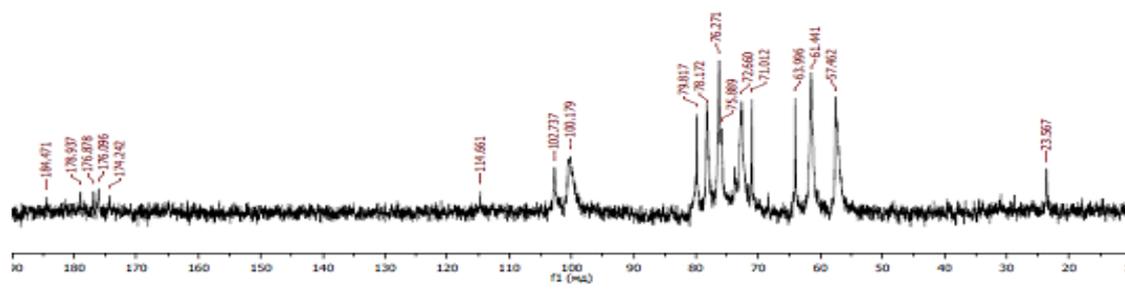
кўрсаткичларида ХЗ ва АК сув буғлари ютилишида камроқ мойилликка эга ва нисбатан кам фарқ қилди.

Аскорбин кислотасининг моль улуши ортиши билан аскорбат хитозаннинг сорбцион хусусиятлари ортиб бориши аниқланди, хитозан миқдори ортиши билан эса, намуналарнинг ғовак структураси радиуси ва ҳажми ўзгариши билан изоҳланиши мумкин бўлган сорбцион ютиш фаоллиги камайиши кузатилди. Бу хусусият 2:1, 1:1 нисбатли намуналарда сувда эрувчанлик хоссаси намоён бўлишини тавфсифлайди.

^{13}C ЯМР-спектрларида хитозаннинг мономер звеносидаги глюкозид халқасида жойлашган С-1 атомларининг тебранишлари 102-101 м.у., диапазонида кузатилди. Шунингдек, 70-76 м.у., диапазонида С-3, С-4, С-5; атомлари учун хос бўлган пиклар, 60 м.у. – соҳасида С-6 атомига мувофиқ келувчи тебранишлар сигналлари кузатилди. 56,3 м.у., соҳасида С-2 амин гуруҳларини тавфсифловчи пиклар намоён бўлди. Хитозаннинг ^{13}C ЯМР-спектрида эритувчи таркибидаги сирка кислотанинг карбоксил гуруҳларини характерловчи кимёвий силжишлар 178,53 м.у. соҳада, шунингдек, хитозан таркибида 25 % ни ташкил қилган ацетамид гуруҳларига мувофиқ сигналлар 175 м.у., соҳасида кузатилди. Аскорбат хитозан спектрида шунингдек, аскорбин кислотанинг енол гуруҳлари ва хитозаннинг амин гуруҳлари билан донор-акцептор боғлар орқали боғланишидан далолат берувчи янги сигналлар 174 дан 176 м.у. гача бўлган соҳада кузатилди (6, 7-расм).



6-расм. Хитозаннинг ^{13}C – ЯМР - спектри.

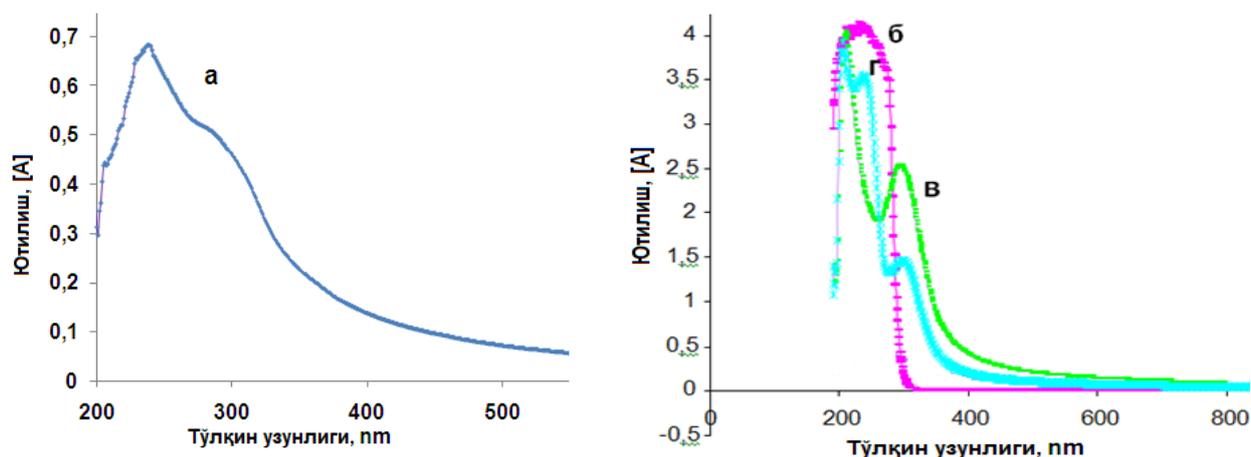


7-расм. Аскорбат хитозаннинг ^{13}C – ЯМР - спектри.

56,2 дан 57,5 м.у. интервалда хитозаннинг С-2 амин гуруҳлари учун хос ютилишлар ва 61,4 м.у. ва 63,9 м.у., соҳаларида аскорбин кислотанинг С-6 атомига хос пик мавжудлиги тасдиқланди. Шунингдек, 71, 72,6 ва 75,9, 76,3, 79 м.у., диапазонларидаги пиклар хитозан пираноза халқаларининг С4, С5 ва С3 углерод атомларига ва аскорбин кислотаси молекуласига мувофиқ

ютилишлар аниқланди.

Намуналарнинг УБ–спектроскопик тадқиқотлари натижалари 206, 238 ва 299 нм бўлган соҳаларда бир қатор ютилиш пиклари мавжудлигини кўрсатди (8-расм). Қайд қилиш керакки, аскорбин кислотанинг сувли эритмасида 250-265 нм диапазонида характеристик ютилишлар кузатилади. Хитозаннинг аскорбин кислотаси билан таъсирлашиши натижасида ютилиш спектрларининг силжишлари кузатилди ва хитозаннинг амин гуруҳлари аскорбин кислотанинг енол -С-О гуруҳлари билан таъсирлашишини ҳамда донор-акцептор боғлар ҳосил бўлишини тавфифлайди.



8-расм. Хитозан (а), аскорбин кислота (б), АХЗ (1:1) (в) ва АХЗ (2:1) (г) УБ-ютилиш спектрлари.

Демак, ЯМР-, ИҚ-, УБ-спектроскопияси методлари реакция натижасида аскорбат хитозан, хитозаннинг амин гуруҳлари ва аскорбин кислотасининг енол гуруҳлари иштирокида донор-акцептор механизмида боғлар шаклланишини тасдиқлайди.

Сувда эрувчан аскорбат хитозаннинг С-6524 навли ғўза уруғларига ўсишни жадаллаштирувчи таъсири аниқланди. Уруғларнинг ўсиш сифати амалдаги стандартлар асосида аниқланди. Тажрибалар лаборатория ва дала шароитларида Пахта селекцияси уруғчилиги селекцияси ва уни етиштириш агротехнологияси илмий тадқиқот институти ҳамда Полимерлар кимёси ва физикаси институти (ПКФИ) тасарруфида амалга оширилди.

Маълумки, бугунги кунда қишлоқ хўжалиги ўсимликлари замбуруғли ва бактерияли касалликларни даволашда ва профилактикасида нархи қиммат бўлган импорт ҳисобига олиб келинадиган препаратлар (Далброн, Зирх ва б.), қўлланилиб келинмоқда, уларни маҳаллий хомашёлардан олинган хитозан асосидаги ҳосилалар билан алмаштириш мумкин².

Сувда эрувчан аскорбат хитозан намуналарини ғўзанинг С-6524 уруғларига кўрсатадиган жадаллаштирувчи таъсири ўрганилди. АХЗ эритмалари билан капсуллаб экилган ғўза уруғлари ривожланиши ўсув қуввати ва унувчанлиги аниқланди. Олинган натижалар 5-жадвалда

² Акиншина Н.Г., Рашидова Д.К., Азизов А.А. Капсулирование семян препаратами хитозана и его производными, восстанавливающими фотосинтез у растений хлопчатника (*Gossypium*L., 1753) на фоне вилта// Сельскохозяйственная биология. –2016. –том 51, № 5, –С. 696-704.

келтирилди.

5-жадвал

Ѓўза уруғларининг ўсиш ва ривожланишига аскорбат хитозаннинг жадаллаштирувчи таъсири

№	Намуналар	Ўсув қуввати, %				Δ ўр.	Унувчанлик, %
		I	II	III	IV		
1.	Назорат	90,1	81,0	88,0	93,0	88,0	88,0
2.	ХЗ 0,5%	99,0	96,0	83,0	90,0	92,0	92,0
3.	АХЗ (ХЗ:АК 4:1) 0,5%	96,0	95,0	97,0	96,0	96,3	96,0
4.	АХЗ (ХЗ:АК 2:1) 0,5%	95,0	96,0	96,0	98,0	96,0	96,0
5.	АХЗ (ХЗ:АК 1:1) 0,5%	95,0	97,0	98,0	91,0	95,2	95,0
6.	АХЗ (ХЗ:АК 1:2) 0,5 %	89,0	85,0	92,0	88,0	88,5	89,0

Олинган натижалардан кўринадикки, моль нисбатлари 4:1 бўлган аскорбат хитозаннинг 0,5%-ли эритмалари билан ишлов берилган уруғларнинг ўсув қуввати ва унувчанлик даражаси назоратга нисбатан ўртача 8 % га ортиши кузатилди.

Полимерлар кимёси ва физикаси институти лаборатория шароитида гоммоз ва илдиз чириш касаллигини келтириб чиқарувчи *Xanthomonas campestris pv. Malvacearum*, замбуруғли касалликлар келтириб чиқарувчи *Fusarium oxysporium pv* соф культураларига нисбатан аскорбат хитозаннинг самарали таъсири аниқланди. Тажрибалар 4 қайтариқда 25°C да ва 48 соат вақт интервалида амалга оширилди (6-жадвал).

6-жадвал

Бактериялар *Xanthomonas campestris pv. Malvacearum* соф культураларига нисбатан намуналарнинг таъсири (ПКФИ)

№	Намуналар	Намуналарнинг таъсир зонаси, мм				Ўртача
		I	II	III	IV	
1.	Далброн	20	21	22	16	19,8
2.	ЗИРХ (эталон)	27	26	25	26	26,0
3.	ХЗ даст. 0,5%	17	15	18	18	17,0
4.	АК даст. 0,5%	10	12	10	10	10,5
5.	АХЗ (4:1)	26	28	26	30	29,6

Олинган маълумотлар компонентлар нисбати 4:1 бўлган аскорбат хитозан нумуналарининг дастлабки компонентлар хитозан ва аскорбин кислотаси эритмаларига нисбатан юқори самарага эга бўлиши билан бирга эталонга нисбатан ўртача 30 % га яхши самарага эгаллигини тасдиқлайди.

Шундай қилиб, аскорбат хитозан намуналарининг жадаллаштирувчи ва антимикроблик хусусиятларига оид тадқиқотлар келтирилган ҳосиладан фойдаланилганида ғўза ўсимлиги уруғларининг ўсиш ва ривожланиши ортади ва бу аскорбат хитозанни уруғчиликда қўллаш имконини беради.

ХУЛОСА

«Аскорбат хитозан *Bombyx mori* синтези, хоссалари ва қўлланиши» мавзусида фалсафа доктори (PhD) диссертацияси бўйича олиб борилган тадқиқотлар натижасида қуйидаги хулосалар тақдим этилди:

1. Илк бор суспензион усул ёрдамида эритма концентрацияси, компонентлар ХЗ:АК моль нисбатлари, температура ва реакция вақтини бошқариш орқали *Bombyx mori* хитозани ва аскорбин кислотаси асосида сувда эрувчан аскорбат хитозани синтез қилинди. Аскорбат хитозан ҳосил бўлишида компонентлар ХЗ:АК нисбатлари 4:1 бўлганида аскорбин кислотанинг боғланиш даражаси 83,3 % га тенг бўлиши аниқланди.

2. Физик-кимёвий тадқиқотлар ва ўтказилган квант-кимёвий ҳисоблашлар натижалари *Bombyx mori* хитозани ва аскорбин кислотаси эритмада таъсирлашиши таҳлил қилинди. ЯМР-, ИҚ-, УБ- спектроскопияси методлари ёрдамида хитозаннинг амин гуруҳлари ва аскорбин кислотанинг енол гуруҳлари ҳисобига донор-акцептор механизми асосида аскорбат хитозан ҳосил бўлиши асосланди.

3. Хитозаннинг деацетилланиш даражаси (ДАД) ортиши билан (ДАД 70% дан 85% гача) 50 °С ва рН =6,5 бўлганида аскорбин кислотанинг боғланиш даражаси (БД 60 % дан 83% гача) ортиб бориши кузатилди. Реакция ҳароратининг 55 °С дан ортиши билан хитозаннинг аскорбин кислотаси билан боғланиш даражаси камайиши аниқланди. Олинган натижалар шундан далолат берадики, аскорбат хитозан ҳосил бўлиш реакциясида 55 °С ҳароратда энг юқори мувозанат константасига эришилади, ҳароратининг кейинги ортиши реакциянинг унуми ва мувозанат константасининг камайишига олиб келади.

4. *Bombyx mori* аскорбат хитозани ҳосил бўлиш реакцияси муҳим кинетик хусусиятлари, реакция тезликлари ва константаси тадқиқ қилинди. Реакция вақтининг ортиши билан реакция тезлигининг $1,4 \cdot 10^{-3}$ дан $9,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с. гача камайиши кузатилди, шунингдек реакциянинг тезлик константаси $K=1,0 \cdot 10^{-4}$ га тенглиги, хитозан ҳамда аскорбин кислоталар концентрациялари бўйича реакциянинг тартиби мос равишда 0,8 ва 1,5 га, реакциянинг фаолланиш энергияси 13,38 кДж/моль га мувофиқ келиши аниқланди.

5. Олинган АХЗ намуналари ғўза ўсимликларида касаллик чақирувчи *Xanthomonas campestris* pv. *Malvacearum* бактерияларига қарши ижобий таъсир кўрсатиши ва шунингдек, қишлоқ хўжалигида ишлатиладиган андоза препаратларга нисбатан ҳам 5% га самаралироқ таъсирга эгаллиги аниқланди. Аскорбат хитозан ғўза ва сабзаёт-полиэкинлари ўсиш ва ривожланишини назорат қайтариғига нисбатан 10 – 15 % га ошириши тасдиқланди. Аскорбат хитозанни қўллаш натижасида ишлов берилмаган уруғларга нисбатан илдиз чириш касаллигининг 4-5 марта камайганлиги аниқланди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.02/30.12.2019.К/ФМ/Т.36.01
ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ
ПРИ ИНСТИТУТЕ ХИМИИ И ФИЗИКИ ПОЛИМЕРОВ**

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ФИЗИКИ ПОЛИМЕРОВ

ПИРНИЯЗОВ КУДРАТ КАДАМБАЕВИЧ

**СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ АСКОРБАТ ХИТОЗАНА
*BOMBUX MORI***

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ (PhD)
ПО ХИМИЧЕСКАМ НАУКАМ**

Ташкент-2020

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за В2019.2.PhD/K194.

Диссертация выполнена в Институте химии и физики полимеров
Автореферат диссертации на трёх языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета (polchemphys.uz) и информационно-образовательном портале «ZiyoNet» (www.ziyo.net).

Научный руководитель: Рашидова Сайёра Шарафовна
доктор химических наук, профессор, академик

Официальные оппоненты: Рафиков Адхам Салимович
доктор химических наук, профессор

Мухамедиев Мухтаржан Ганиевич
доктор химических наук, профессор

Ведущая организация: Институт биоорганической химии

Защита диссертации состоится « 4 » сентября 2020 г. в 10.00 часов на заседании Научного совета DSc.02/30.12.2019.K/FM/T.36.01 при Институте химии и физики полимеров по адресу: 100128, г. Ташкент, ул. Абдулла Кадыри, 7^б. Тел. (99871) 241-85-94; факс: (99871) 241-26-61, e-mail: polymer@academy.uz.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Института химии и физики полимеров за № 14 (Адрес: 100128, г. Ташкент, ул. Абдулла Кадыри 7^б, Тел. (99871) 241-85-94)

Автореферат диссертации разослан « 20 » августа 2020 года.
(протокол рассылки № 1 от 19 августа 2020 года).



 **Н.Р. Ашуров**
Заместитель председателя
научного совета по присуждению
ученых степеней, д.т.н., профессор

 **М.М. Усманова**
Ученый секретарь научного совета
по присуждению ученых степеней,
к.х.н., старший научный сотрудник

 **А.А. Сарымсаков**
Председатель научного семинара
при научном совете по присуждению
ученых степеней, д.т.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. В мире увеличивается потребность на экологически безопасные препараты, полученных на основе природных полимеров, которые ускоряют рост растений и являются эффективными в борьбе с грибковыми заболеваниями. Такие препараты являются высокоэффективными в малых концентрациях и используются в сельском хозяйстве и растениеводстве в качестве комплексного средства против болезней, благодаря их активному ускоряющему действию.

На сегодняшний день в мире проводятся исследования по синтезу хитозана и его производных и изучению их физико-химических свойств, а также созданию перспективных препаратов на их основе. В этом направлении важным является синтез водорастворимых производных хитозана путем модификации, изучение их структуры и свойства, а также создание экологически безопасных препаратов со специальными свойствами на их основе, обладающих антимикробными и иммуноактивными комплексными свойствами, проявляющих биологическую активность в росте и развитии растений.

В Республике особое внимание уделяется разработке и внедрению импортозамещающей и экспортоориентированной экологически безопасной продукции для сельского хозяйства на основе местного сырья. В частности, были достигнуты значительные результаты в производстве продукции на основе природных полимеров и их производных, используемых при обработке различных сельскохозяйственных культур. В Стратегии действия по дальнейшему развитию Республики Узбекистан¹ намечены задачи по «...производству готовой продукции с высокой добавленной стоимостью на базе глубокой переработки местных сырьевых ресурсов, разработка принципиально новых продуктов и технологий, обеспечивающих тем самым конкурентоспособность отечественных товаров на внутреннем и внешнем рынках». В связи с этим, большое значение приобретают научно-практические исследования, направленные на изучение условий синтеза и производства аскорбата хитозана *Bombyx mori*, определение его структуры и свойств, а также его применение в сельском хозяйстве.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, поставленных Указом Президента Республики Узбекистан № УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан» и Постановлениями Президента Республики Узбекистан №ПП-3246 от 29 августа 2017 года «О мерах по совершенствованию экспортно-импортной деятельности организаций химической промышленности», №ПП-3983 от 25 октября 2018 года «О мерах по усиленному развитию химической промышленности в

¹Указ Президента Республики Узбекистан УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан».

Республике Узбекистан» а также другими нормативно-правовыми документами, принятыми в данной сфере.

Соответствие исследования с приоритетными направлениями развития науки и технологии в Республике. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетными направлениями развития науки и технологий в республике: VII. «Химические технологии и нанотехнологии».

Степень изученности проблемы. Во многих странах мира активно развиваются научные работы по изучению и применению хитозана и его производных. Значительное количество публикаций посвящено получению производных хитозана и изучению их физико-химических свойств. В развитии научного направления по изучению методов синтеза производных хитозана значительная заслуга принадлежит М. Riccardo, К. Ogawa, X.L. Tian, Z.Yalinca и немаловажный вклад внесен также многими другими школами. В области получения и использования производных хитозана с органическими кислотами необходимо отметить проводимые научные исследования А.И. Гамзададе, В.П. Варламов, Г.Э. Карапетян и др. В нашей республике академик С.Ш. Рашидова и ее ученики внесли свой весомый вклад своими исследованиями по синтезу, определению структуры и свойств производных хитозана и их внедрение на практике.

До настоящей работы в литературе имеются мало исследований по синтезу аскорбата хитозана суспензионным методом, определению его структуры, кинетических свойств и влияние на рост и развитие растений в сельском хозяйстве. В настоящее время, резкое увеличение уровня и разновидностей заболеваний растений в сельском хозяйстве обуславливают проведения теоретико-практических исследований в этом направлении и это создает перспективу получения экологически безопасных полимерного препаратов на основе производных хитозана с высокой биологической активностью.

Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ научно-исследовательского учреждения, где выполнена диссертация. Диссертационное исследование выполнено в соответствии с научно-исследовательскими планами Института химии и физики полимеров по государственным грантам ФА-А12-Т-009 «Разработка технологии получения производных и нанопроизводных хитозана *Bombyx mori* (карбоксиметил-, сульфат-, аскорбат-)» (2012-2014 гг); КА-12-001 «Разработка технологии получения металлокомплексов хитозана и его производных, применение их в профилактике и лечении заболеваний сельскохозяйственных культур (вилт, корневая гниль и монилиоз)» (2015-2017 гг); ПЗ20170925130 «Разработка экологически безопасных комплексных препаратов, обладающих фунгицидной, бактерицидной и инсектицидной активностью на основе хитозана и его производных» (2018-2019 гг); ОТ-Ф7-01 «Нанополимерные системы: роль кинетических аспектов и электронного строения в создании материалов со специальными свойствами» (2016-2020 гг).

Целью исследования является синтез аскорбат хитозана *Bombyx mori*,

определение ее структуры, кинетики реакции и биологической активности.

Задачи исследования:

синтез аскорбат хитозана и исследование взаимодействия хитозана *Bombyx mori* с аскорбиновой кислотой;

изучение кинетики образования и структурных характеристик аскорбат хитозана;

исследование влияния молекулярных характеристик и концентрации хитозана *Bombyx mori* на образование аскорбат хитозана;

изучение электронного строения и моделирования оптимальной структуры аскорбат хитозана;

исследование биологически активных свойств аскорбат хитозана.

Объектами исследования являются хитозан, куколки тутового шелкопряда, аскорбиновая кислота, аскорбат хитозан и биологически активные препараты, полученные на его основе.

Предмет исследований – изучение процесса получения аскорбат хитозана суспензионным методом на основе аскорбиновой кислоты и хитозана *Bombyx mori*, определение кинетики реакции образования аскорбат хитозана и их физико-химические свойства.

Методы исследования. В исследованиях использованы элементный анализ, ЯМР-, УФ-, ИК-спектроскопия, рентгеноструктурный и сорбционный анализ, кондуктометрическое титрование, вискозиметрия и другие физико-химические методы.

Научная новизна диссертационного исследования заключается в следующем:

впервые получен водорастворимый биополимер - аскорбат хитозана на основе хитозана *Bombyx mori* и аскорбиновой кислоты, определены их кинетические и структурные характеристики с помощью физических и физико-химических методов;

найден, что свойства аскорбат хитозана зависят от молекулярного строения и концентрации хитозана, рН реакционной среды и времени взаимодействия;

впервые установлены молекулярные модели аскорбат хитозана с использованием моделирования в программе HyperChem 8.0;

впервые определены оптимальные условия получения аскорбат хитозана и доказаны его биологически активные свойства в качестве препарата, проявляющиеся как регулятора роста и развития сельскохозяйственных культур, так и средства подавления патогенных грибов и бактерий.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

разработан эффективный метод получения депротонированного хитозана, который позволяет получать аскорбат хитозана суспензионным методом;

определены оптимальные условия реакции синтеза аскорбат хитозана в водном растворе, а также изучены кинетические и структурные характеристики;

показана возможность применения аскорбат хитозана при капсулировании семян сельскохозяйственных культур при их предпосевной

обработке в качестве экологически безопасного, нетоксичного, пленкообразующего препарата, обладающего росторегулирующими свойствами и подавляющего патогенные грибы и бактерии.

Достоверность результатов исследований. Экспериментальные результаты по получению и исследованию физико-химических свойств аскорбат хитозана проводили с применением современных физико-химических методов. Выводы в работе сделаны на основе результатов, обработанных с применением уравнений, используемых в современных теориях кинетики и химических процессов. Подтверждением полученных результатов служат обсуждения на республиканских и международных научных конференциях.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследования определяется тем, что в результате депротонирования хитозана было определено связывание аминогрупп макромолекул с енольными группами аскорбиновой кислоты по донорно-акцепторному механизму. В результате взаимодействия хитозана с аскорбиновой кислотой синтезированного аскорбат хитозана установлены молекулярные модели с использованием программы HyperChem 8.0 Путём варьирования количества компонентов реакции определены порядок и скорость реакции, также с изучением зависимости от температуры установлены энергия активации реакции. Разработаны условия синтеза водорастворимых образцов аскорбат хитозана с различной степенью связывания, установлены физико-химические свойства и структурные характеристики.

Практическая значимость работы заключается в получении экологически безопасного водорастворимого аскорбат хитозана на основе местного сырья хитозана *Bombyx mori* для применения при обработке посевных семян хлопчатника и овощи – бахчевых культур, обладающего росторегулирующими, фунгицидными и бактерицидными свойствами.

Практическое применение результатов исследований заключается в том, что на основе полученного хитозана из отходов шелководство и аскорбиновой кислотой синтезирован препарат аскорбат хитозана, которым обработано семя хлопчатника и пшеницы и посеяны на 120 гектар полях Жиззахской фермерской ассоциации, что позволила получить высокие урожаи хлопка и пшеницы.

Внедрение результатов исследования. На основе полученных результатов по синтезу аскорбат хитозана и биологически активного препарата на его основе:

была проведена предпосевная обработка семян хлопчатника, пшеницы и сои аскорбат хитозаном (справка Министерства Сельского Хозяйство № 02/021-2018 от 3 июля 2020 года). В результате были достигнуты равномерный рост, развитие и высокий урожай сельскохозяйственных культур и рекомендованы к внедрению;

аскорбат хитозана использован при переработке тутового шелкопряда

сортов «Узбекистан-5» и «Узбекистан-6» и их кормах (справка Ассоциация «Узбекипаксаноат» № 2-2/1449 от 23 июля 2020 года). В результате это позволило увеличить жизнеспособность и продуктивность тутового шелкопряда.

Апробация результатов исследования. Основные результаты по диссертации представлялись на 6 международных и 12 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 27 научных работ, 4 статьи, из них 3 в Республиканских и 1 в зарубежном журнале, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов диссертации доктора философии (PhD) Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Изложена на 106 страницах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновываются актуальность и востребованность проведенного исследования, цель и задачи исследования, объект и предмет, показано соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики Узбекистан, излагаются научная новизна и практические результаты исследования, раскрываются научная и практическая значимость полученных результатов, внедрение в практику результатов исследования.

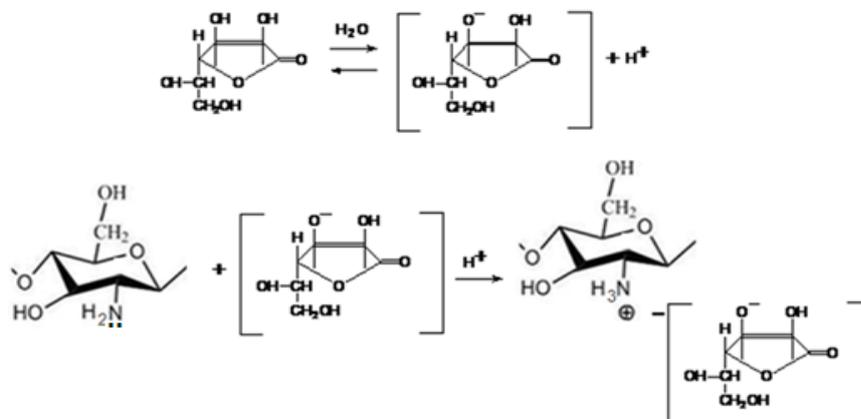
В первой главе диссертации под названием «**Взаимодействие хитозана с**» обсуждены литературные источники, освещающие способы получения, строение, функциональную активность, а также представлена зависимость структурных и физико-химических свойств производных хитозана с органическими кислотами от условий их синтеза, изложено обсуждение отечественной литературы по возможности применения кислотных производных хитозана в различных отраслях.

состоит из методической части, в которую входят характеристики объектов методика синтеза образцов аскорбат хитозана в различных соотношениях, методы исследования структуры и физико-химических характеристик образцов аскорбат хитозана, методы определения биологических свойств аскорбат хитозана *Bombux mori*.

и исследования синтеза аскорбат хитозана на основе депротонированного хитозана (ХЗ) и аскорбиновой кислоты (АК).

Как известно, уделяется особое внимание созданию и применению экологически безопасных продуктов на основе местного сырья. В связи с этим, возник вопрос о способах переработки новых водорастворимых препаратов на основе хитозана. Перспективным представляется подход, направленный на получение аскорбат хитозана суспензионным методом. В

щелочной среде получили депротонированный хитозан, и согласно нижеприведенная схема проводили синтез в водном растворе путем добавления эквимольного количества аскорбиновой кислоты.



Хитозан обладает лучшей растворимостью в водном растворе аскорбиновой кислотой, поэтому реакции образования аскорбат хитозана проводили в воде при температуре 25-50⁰С.

В процессе взаимодействие хитозана с аскорбиновой кислотой регулировали концентрацию раствора исходных компонентов, рН раствора подбором соотношения ХЗ:АК, температуру и продолжительность реакции образования аскорбат хитозана. Метод суспензионного осаждения хитозана приводит к депротонированию аминогрупп данного полисахарида. Предварительная обработка жесткоцепного хитозана 0,5 молярным раствором NaOH способствует депротонирования аминогруппы исходного хитозана, которая приводит к ослаблению водородных связей гидроксильных групп в макромолекуле и к уменьшению межмолекулярного взаимодействия, что обеспечивает доступность функциональных групп.

Реакция взаимодействия аскорбиновой кислоты с хитозаном в наибольшей степени зависит от температуры, рН и степени деацетилирования (СДА) исходного хитозана. В соотношении компонентов 2:1 и рН 4-6,8 при температуре 25 ⁰С продолжительностью 30 минут получают водорастворимые образцы, содержащие в своем составе до 25 % аскорбиновой кислоты. Однако, повышение температуры, выше 70 ⁰С приводит к деструкции молекулы аскорбат хитозана, что препятствует образованию аскорбат хитозана. То есть происходит увеличение скорость реакция обратной процесса. С увеличением доли хитозана в составе АХЗ (ХЗ:АК 3:1, 4:1, 5:1, 6:1, 8:1) закономерно уменьшает водорастворимость образцов.

Данные элементного анализа являются доказательством образования аскорбат хитозана. Показано, что после образования аскорбат хитозана наблюдается снижение содержания азота в полимере, что и должно иметь место, поскольку массовая доля азота в АХЗ ниже, чем в ХЗ, которая в исходном хитозане составляет 7,80 %, а в полученном аскорбат хитозане с соотношением 2:1 равняется 4,16%. Следует особо обратить внимание на то, что аскорбат хитозана растворяется в воде, тогда как исходный хитозан в воде нерастворим. Это является следствием введения гидрофильных

функциональных групп аскорбиновой кислоты, что еще раз подтверждает факт образования АХЗ.

Различие в молекулярном строении ХЗ и АХЗ оценено с помощью ИК-спектроскопии. В ИК - спектрах хитозана (рис.1.,б) обнаружены характерные полосы поглощения при 1670 и 1600 см^{-1} , соответствующие функциональным группам ацетамида (амид I) и амина.

При 1320, 1270, 1140 см^{-1} обнаруживаются полосы поглощения, характерные для C_3 -, C_2 -, C_5 - гидроксильных групп аскорбиновой кислоты. В ИК-спектрах полученного аскорбат хитозана проявляются полосы поглощения, отличные от полос поглощений хитозана и аскорбиновой кислоты. Установлено некоторое различие, обусловленное смещением полос поглощения в сторону меньших волновых чисел 1720 и 1600 см^{-1} соответствуют $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$ связей. В области 1400-900 см^{-1} проявляются полосы поглощения, характерные для хитозана. Характерная полоса поглощения для ацетамида и амина смещается от 1660 см^{-1} до 1550 см^{-1} . Изменение интенсивности и смещение характерных полос поглощения на ИК-спектре аскорбат хитозана в сравнении с ИК- спектрами исходных компонентов - аскорбиновой кислоты и хитозана - свидетельствует об образовании водорастворимого производного хитозана – аскорбат хитозана (рисунок 1).

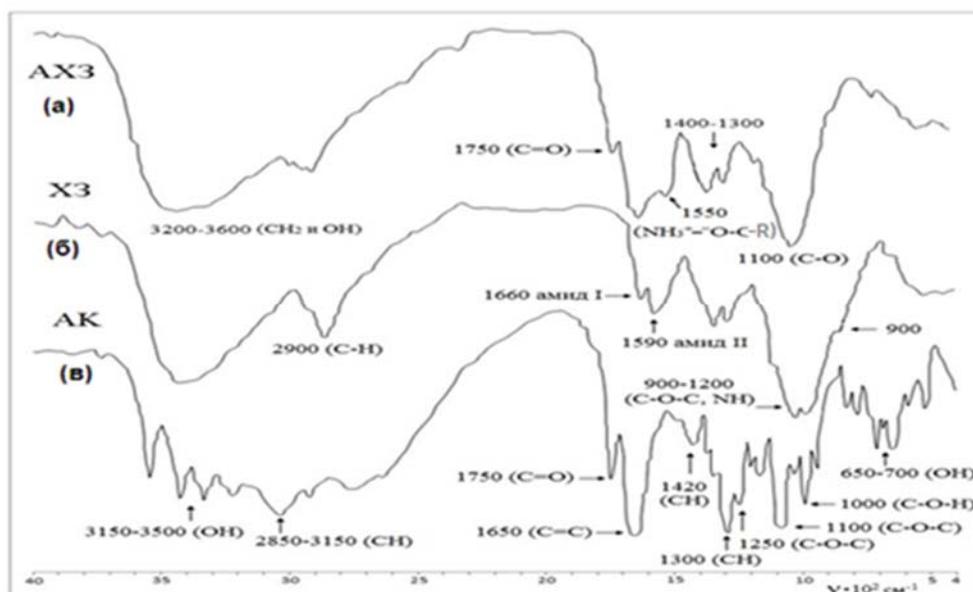


Рис. 1. ИК -спектры аскорбата хитозана *Bombyx mori* (а), хитозана *Bombyx mori* (б) и аскорбиновой кислоты (в)

Проведены рентгеноструктурные исследования аскорбат хитозана, в результате которых обнаружено, что при взаимодействии хитозана с аскорбиновой кислотой изменяется надмолекулярная структура (рис. 2).

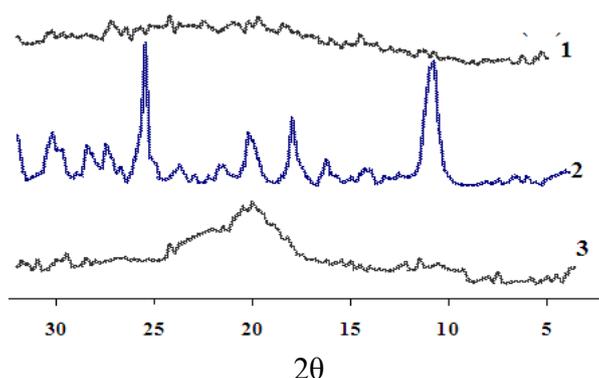


Рис. 2. Дифрактограмма аскорбата хитозана *Bombyx mori* (1), аскорбиновой кислоты (2), хитозана *Bombyx mori* (3)

В полученных рентгенограммах аскорбат хитозана выявлены характеристические рефлексии в диапазонах $2\Theta=10,3; 20,0; 23,3; 30^{\circ}$, присущие функциональным группам ацетамида, амина хитозана и свидетельствующие об уменьшении рефлексии для кристаллической структуры кристаллических участков хитозана. Рентгеноструктурные данные подтверждают, что при образовании аскорбата хитозана изменяется надмолекулярная структура за счет взаимодействия аминокрупп хитозана и енольных групп аскорбиновой кислоты. Изменения интенсивности выявленных характерных рефлексии в рентгеноструктурном спектре аскорбата хитозана по сравнению с спектрами исходных компонентов - аскорбиновой кислоты и хитозана - свидетельствует об образовании водорастворимого производного хитозана- аскорбата хитозана.

Проведена реакция при различном соотношении компонентов ХЗ:АК. Наибольшим значением степени связывания (СС) обладают образцы АХЗ, полученные при соотношении ХЗ:АК 4:1, которая достигает 83,3 % (таблица 1).

Таблица 1
Зависимость степени связывания ХЗ с АК от соотношения ХЗ:АК,
 $t=50^{\circ}\text{C}, \tau=1 \text{ ч}$

Соот. (ХЗ:АК) МОЛЬ:МОЛЬ	$(M_{\text{АК}})_{\text{расч.}}$ %	$(M_{\text{АК}})_{\text{эксп.}}$ %	$(M_{\text{АК}})_{\text{эксп.}}/$ $(M_{\text{АК}})_{\text{расч.}}$	Выход, %
2:1	35,3	20,8	58,0	60,0
3:1	19,1	12,0	63,0	62,6
4:1	15,0	12,5	83,3	92,4
5:1	12,4	9,3	75,0	89,5
6:1	10,6	8,9	83,9	87,0
8:1	8,15	6,5	80,4	89,2

Из полученных данных видно, что с увеличением мольного соотношения аскорбиновой кислоты в реакционной системе, происходит закономерное увеличение её содержания в составе аскорбата хитозана. При увеличении соотношения компонентов ХЗ:АК более, чем 4:1, степень связывания хитозана с аскорбиновой кислотой и выход конечных продуктов меняются незначительно. Так, оптимальное соотношение ХЗ:АК, при котором наблюдается самая высокая степень связывания аскорбиновой кислоты с ХЗ -

4:1. Это говорит о том, что происходит максимальное связывание амино- групп ХЗ и АК.

Кинетики реакции образования аскорбата хитозана изучено метод УФ – спектроскопически, который основан на электронных переходах функциональных групп (Таблица 2.).

При образовании аскорбат хитозана наблюдается взаимодействие аминной группы хитозана с енольной группой аскорбиновой кислоты. Это приводит к изменению интенсивности оптической плотности, которая прямо пропорциональна концентрации раствора. Измеряя изменение интенсивности поглощения во время реакции, определены скорость и константа скорости образования аскорбат хитозана (Таблица 2.). Для оценки константы скорости реакции была построена зависимость логарифма оптической плотности раствора от времени и по тангенсу угла наклона определено значение константы скорости реакции образования аскорбат хитозана.

Таблица 2.

Кинетические параметры реакции образования аскорбата хитозана *Bombux mori*

№*	Оптическая плотность реакционной системы $\varepsilon \cdot C \cdot l$ (λ_{max})	Время реакции τ , сек	Скорость реакции v , моль/л. с	Константа скорости $K=1,0 \times 10^{-4}$
1.	3,170	0	–	
2.	3,110	50	$1,40 \cdot 10^{-3}$	
3.	3,037	100	$1,30 \cdot 10^{-3}$	
4.	3,030	150	$9,30 \cdot 10^{-4}$	
5.	2,979	200	$9,50 \cdot 10^{-4}$	
6.	2,960	250	$8,40 \cdot 10^{-4}$	
7.	2,970	300	$6,70 \cdot 10^{-4}$	

№*- число измерений в УФ - спектрометре

Как видно из полученных данных, увеличение продолжительности реакции уменьшает степень связывания аскорбиновой кислоты, т.е. протекание реакции снижает количество свободных функциональных групп исходных компонентов. Константа скорости реакции образования аскорбат хитозана равняется $K= 1,0 \cdot 10^{-4}$.

Получение аскорбат хитозана с различным содержанием аскорбиновой кислоты непосредственно связано с температурой реакции, так как, повышение температуры синтеза способствует увеличению выхода аскорбат хитозана.

Выявлено, что в результате увеличения температуры, степень связывания аскорбиновой кислоты увеличивается от 55 до 77 % (таблица 3).

Полученные результаты показывают, что с увеличением температуры происходит увеличение содержания (в пределе от 11,2 % до 15,4 %) и степени связывания аскорбиновой кислоты. При этом обнаружено увеличение скорости реакции от $2,01 \cdot 10^{-5}$ до $2,83 \cdot 10^{-5}$. С увеличением содержания

аскорбиновой кислоты обнаружено снижение доли элементарного азота, что подтверждает зависимость от температуры. Однако после увеличения температуры выше 55 °С не происходит увеличение содержания аскорбиновой кислоты, что может объясняться установлением высокой (5,8) константы равновесия под воздействием высоких температур. Энергия активации реакции образования аскорбата хитозана равняется 13,38 кДж/моль. Данный результат позволяет сделать вывод о том, что в процессе образования аскорбат хитозана при 55 °С устанавливается высокая константа равновесия, а дальнейшее увеличение температуры приводит к уменьшению выхода и константы образования реакции.

Таблица 3

Зависимость степени связывания хитозана с аскорбиновой кислотой от температуры. Мольное соотношение ХЗ:АК (4:1), $\tau=15$ мин, конц. [АК]=0,03 моль/л

T, °C	N _{об.} , %	Расчетная концентрация АК, С%	Экспериментальная концентрация АК, С%	Степень связывания %	K _p	Скорость реакции 10 ⁻⁵ мол/л·с.
25	3,95	20,0	11,2	55,0	1,04	2,01
35	3,77	20,0	14,0	70,0	3,20	2,56
45	3,74	20,0	15,1	75,5	5,08	2,77
55	3,71	20,0	15,4	77,0	5,80	2,83
65	3,75	20,0	14,6	73,3	4,20	2,72

Проведено исследование влияния продолжительности реакции взаимодействия хитозана *Bombux mori* с аскорбиновой кислотой при постоянном мольном соотношении ХЗ:АК (2:1) и температуре 25°С (таблица 4). Количество аскорбиновой кислоты (M_{АК})_{эсп.} в образцах определяли методом йодометрического титрования. Результаты опытов сопоставляли с расчетными данными содержания аскорбиновой кислоты (M_{АК})_{расч.} в образцах. Степень связывания ХЗ с АК оценивали по соотношению (M_{АК})_{эсп.} / (M_{АК})_{расч.}

Таблица 4.

Зависимость степени связывания аскорбиновой кислоты от времени реакции.

Мольное соотношение ХЗ:АК (2:1), t=25°С, конц. [АК]=0,03 моль/л

t, мин	pH*	(M _{АК}) _{эсп.} , %	(M _{АК}) _{расч.} , %	(M _{АК}) _{эсп.} / (M _{АК}) _{расч.}	(v) _{моль / л. с.}	lg K	АХЗ, %
20	5,10	22,00	35,34	0,62	4.1·10 ⁻⁵	1,18	65,0
30	5,25	23,30	35,34	0,66	2.9·10 ⁻⁵	1,29	70,0
40	5,42	25,20	35,34	0,71	2.4·10 ⁻⁵	1,53	74,0
60	5,51	27,20	35,34	0,77	1.7·10 ⁻⁵	1,83	75,0

По данным о равновесных концентрациях компонентов реакции нами вычислена константа образования K. Важное значение для образования аскорбат хитозана имеет тот факт, что при смешивании растворов реагентов наблюдается повышение pH. Реакция протекает по нижеуказанной схеме:



На этом основании стехиометрическое уравнение взаимодействия и выражение для концентрационной константы равновесия можно представить следующим образом:

$$K = [XЗ \cdot АК]_{\infty} / [XЗ]_{\infty} \cdot [АК]_{\infty}$$

Из таблицы 4. видно, что с увеличением времени реакции в интервале 20-60 мин. в составе АХЗ доля аскорбиновой кислоты возрастает в пределах 22-27 %. Выявлено, что значение рН повышается до 5,5, возрастает степень связывания аскорбиновой кислоты и выход АХЗ.

Определено, что средняя скорость взаимодействия ХЗ с АК $v = 2,78 \cdot 10^{-5}$ моль/л.с. Полученные данные подтверждают, что с увеличением содержания аскорбиновой кислоты возрастает константа образования АХЗ. Рост величины рН раствора связан с нейтрализацией аскорбиновой кислоты при взаимодействии с хитозаном.

Отметим, что уксусная и аскорбиновая кислоты являются слабыми электролитами и полностью не диссоциируют в водных растворах ($pK_{[АК]} = 7,94 \cdot 10^{-5}$, $pK_{[УК]} = 1,74 \cdot 10^{-5}$). Поэтому при титровании щелочных смесей хитозана с аскорбиновой кислоты титруются только свободные аминогруппы хитозана. Этот факт подтверждает, что в отличие от АХЗ хитозан при растворении в АК не образует прочные связи. Изучена устойчивость образцов водных растворов АХЗ (рисунок 3).

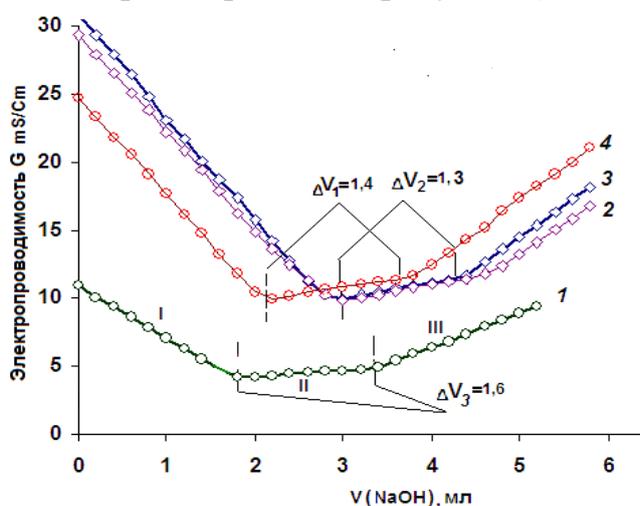


Рис. 3. Кривые кондуктометрического титрования растворов образцов: 1 - ХЗ; 2 - ХЗ:АК (3:1) (СС 63%С%-АК=12%) + 0,1 Н НСІ; 3 - ХЗ:АК (4:1) (СС 83,3 % С%-АК=12,5%)+ 0,1 Н НСІ; 4 - ХЗ:АК (6:1) (СС 83% С%-АК=8,9 %) + 0,1 Н НСІ

Результаты кондуктометрических исследований раствора исходного хитозана показывают, что в кривых титрования образуются 3 зоны, которые титруются: соляной кислоты, аминогруппы хитозана и избыток NaOH. Объем израсходованной щелочи для титрования аминогрупп равен $\Delta V_3 = 1,6$ мл (кривая-1, II зона). При титровании аскорбат хитозана в соотношениях компонентов ХЗ: АК 3:1, 4:1, объем израсходованной щелочи для титрования аминогрупп было наименьшее по сравнению ХЗ, и составляет $\Delta V_2 = 1,3$ мл (кривая-2,3). В результате растворения аскорбат хитозана в соотношениях компонентов 6:1 израсходовали в среднем $\Delta V_1 = 1,4$ мл щелочи (кривая-4). Это обусловлено тем, что с увеличением доли аскорбиновой кислоты в составе

аскорбат хитозана происходит заметное уменьшение количества израсходованной щелочи и обнаружено смещение диапазона титрования в правую сторону по сравнению хитозана.

Таким образом, установлено, что в водных растворах хитозан с аскорбиновой кислотой взаимодействует посредством донорно-акцепторных связей.

Различие в строении полимерных цепей хитозана и аскорбата хитозана отражается и в их значениях приведенной вязкости. Для определения полиэлектролитного эффекта растворов хитозана и на его основе полученного АХЗ нами проведены вискозиметрические исследования в растворителе 2%CH₃COOH. Установлено, что с увеличением содержания аскорбиновой кислоты в составе аскорбат хитозана, значение приведенной вязкости уменьшается и не наблюдается полиэлектролитного эффекта. Полученные данные представлены на рис. 4.

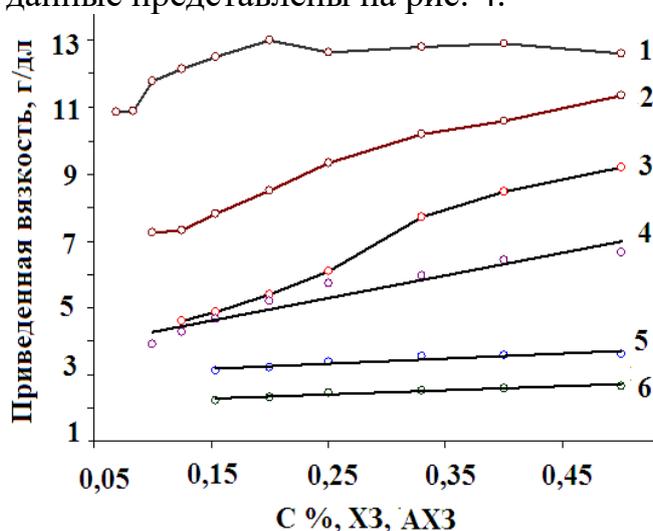


Рис. 4. Приведенные вязкости образцов: 1 - ХЗ; 2 - ХЗ:АК (8:1); 3 - ХЗ:АК (6:1); 4 - ХЗ:АК (5:1); 5 - ХЗ:АК (4:1); 6 - ХЗ:АК (3:1).

Изучена зависимость сорбционной активности от соотношения исходных компонентов. Сорбционные исследования образцов ХЗ и АХЗ проводились на высоковакуумной установке с ртутными затворами и кварцевыми весами Мак-Бэна при 298 К и остаточном давлении воздуха 10⁻³-10⁻⁴ Па. Исследования проводили при 25⁰С в интервале относительной влажность (10-100%).

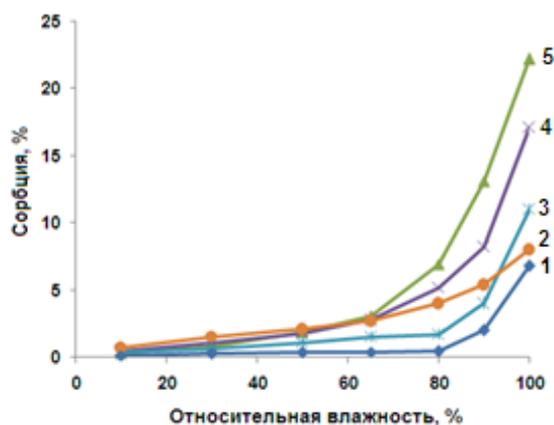


Рис. 5. Зависимость сорбции паров воды: 1-аскорбиновая кислота; 2-хитозан; 3-АХЗ (ХЗ:АК 3:1); 4- АХЗ (ХЗ:АК 2:1); 5- АХЗ (ХЗ:АК 1:1).

Как видно из полученных данных, при низком значении относительной влажности способность сорбции паров воды образцов (ХЗ и АК) отличается незначительно.

Также видно, что в зависимости от повышения мольного соотношения аскорбиновой кислоты увеличиваются сорбционные свойства аскорбат хитозана, но с повышением содержания хитозана сорбционная активность уменьшается, что может быть связано с изменением радиуса пор и суммарного объема пор полученных образцов. Это объясняет свойство растворимости образцов аскорбат хитозана в соотношении 2:1, 1:1.

В ЯМР-спектре хитозана ^{13}C встречаются резонансы С-1 атомов в области 102-101 м.д., расположенных в глюкозидном кольце мономерных звеньев хитозана. Также наблюдаются пики в диапазоне 70-76 м.д., соответствующие С-3, С-4, С-5; в области 60 м.д. - за счет резонансов С-6 групп. В диапазоне 56,3 м.д. встречается пик, соответствующий С-2 аминокетонам хитозана. Как видно из экспериментальных данных, в ЯМР-спектрах хитозана ^{13}C наблюдаются химические сдвиги растворителя при 178,53 м.д., характерные для карбоксильной группы уксусной кислоты, и наблюдается сигнал для ацетамидной группы - 175 м.д., которая в образце хитозана составляет 25 %. В аскорбат хитозане наблюдаются новые сигналы в диапазоне от 174 до 176 м.д. которые подтверждают образование донорно-акцепторных связей между аминокетонами хитозана и карбонильными группами аскорбиновой кислоты (рис. 6., 7.).

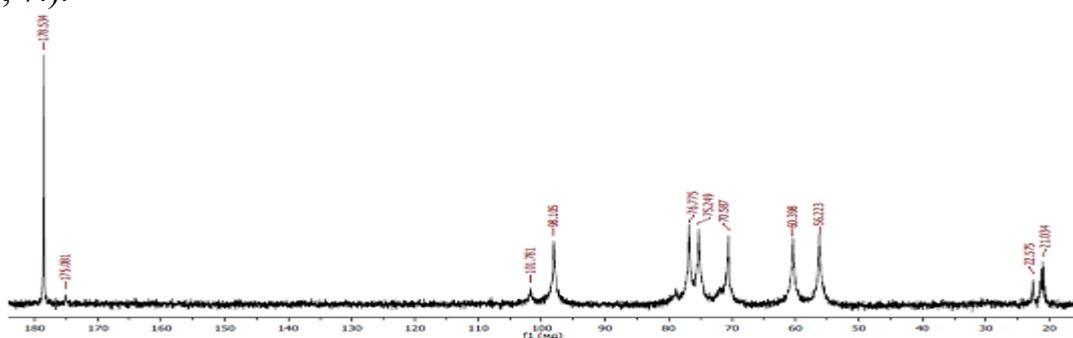


Рис. 6. ^{13}C – ЯМР - спектр хитозана

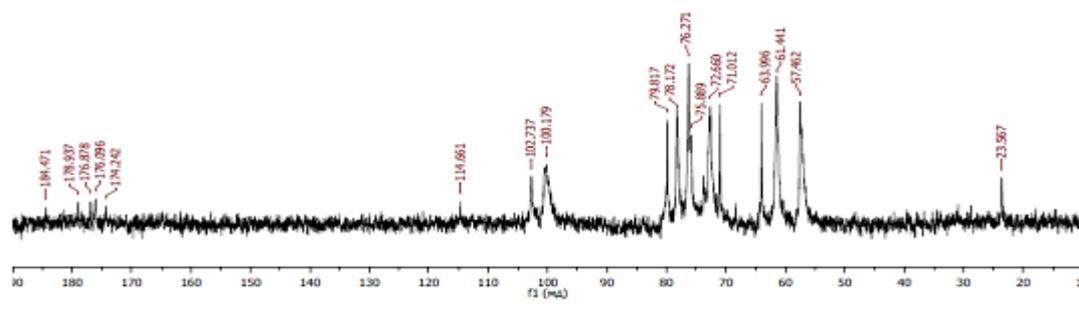


Рис. 7. ^{13}C – ЯМР - спектр аскорбат хитозана

В интервале от 56,2 до 57,5 м.д. наблюдаются пики аминокетона хитозана и в области 61,4 и 63,9 м.д. - С-6 углерода аскорбиновой кислоты. Также выявлены пики в области 71, 72,6 и 75,9, 76,3, 79 м.д., относящиеся к углероду, связанному с С4, С5 и С3 атомами пиранозного кольца хитозана и молекулами

аскорбиновой кислоты соответственно. Так в ЯМР - спектрах АХЗ встречается смещение резонансов в диапазоне от 118 до 114 м.д. по сравнению с аскорбиновой кислотой, и это смещение связано с образованием донорно-акцепторных связей.

Результаты УФ – спектроскопических исследований образцов показали наличие характерных полос поглощения при 206, 238 и 299 нм (рис.8.). Следует отметить, что у водных растворов аскорбиновой кислоты имеются характерные полосы поглощения в диапазоне 250-265 нм. При взаимодействии хитозана с аскорбиновой кислотой наблюдается смещение полосы поглощения, так как аминная группа хитозана, взаимодействуя с енольной группой аскорбиновой кислоты, образует донорно-акцепторные связи.

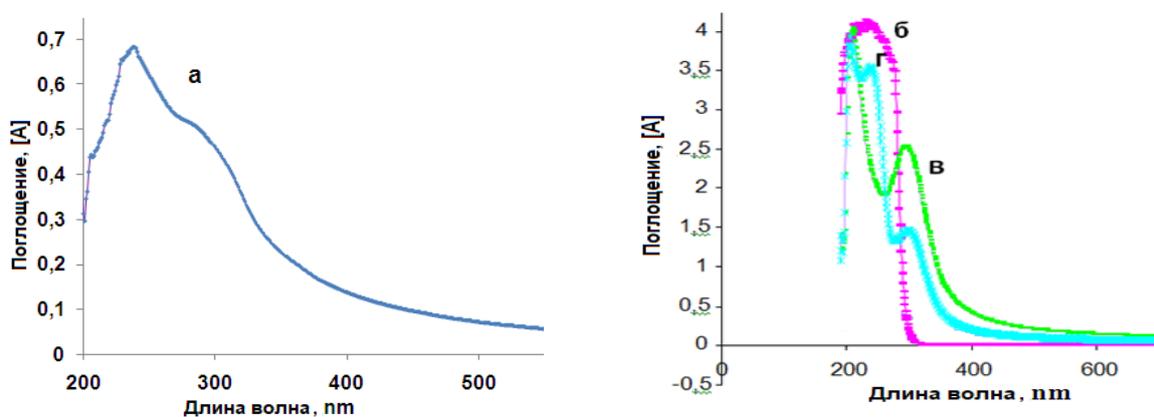


Рис.8. УФ-спектры хитозана (а), аскорбиновой кислоты (б), АХЗ (1:1) (в) и АХЗ (2:1) (г).

Таким образом, результаты ЯМР-, ИК-, УФ-спектроскопии свидетельствуют об образовании аскорбат хитозана в результате взаимодействия аминной группы хитозана с енольной группой аскорбиновой кислоты на основе донорно-акцепторного механизма.

Изучено ростостимулирующее действие водорастворимых образцов аскорбат хитозана (АХЗ) на семена хлопчатника сорта С-6524. Исследования проводились в лабораторных и полевых условиях на опытном поле Научно-исследовательского института селекции семеноводства и агротехнологии выращивания хлопка, а также в Институте химии и физики полимеров (ИХФП). Определение посевных качеств семян проводилось в соответствии с существующими стандартами. Известно, что в настоящее время для профилактики и лечения грибковых и бактериальных заболеваний с/х культур используются дорогостоящие импортные препараты (Далброн, Зирх и др.), которые можно заменить производными хитозана².

Определена всхожесть и энергия прорастания капсулированных семян хлопчатника растворами аскорбат хитозана. Полученные данные представлены в таблице 5:

² Акиншина Н.Г., Рашидова Д.К., Азизов А.А. Капсулирование семян препаратами хитозана и его производными, восстанавливающими фотосинтез у растений хлопчатника (*GossypiumL.*, 1753) на фоне вилта// Сельскохозяйственная биология. –2016. –том 51, № 5, –С. 696-704.

Таблица 5.

Влияние стимулирующего действия аскорбата хитозана на рост и развитие семян хлопчатника

№	Варианты	Энергия прорастания, %				Δ ср.	Всхожесть, %
		I	II	III	IV		
1.	Контроль	90,1	81,0	88,0	93,0	88,0	88,0
2.	ХЗ 0,5%	99,0	96,0	83,0	90,0	92,0	92,0
3.	АХЗ (ХЗ:АК 4:1) 0,5%	96,0	95,0	97,0	96,0	96,3	96,0
4.	АХЗ (ХЗ:АК 2:1) 0,5%	95,0	96,0	96,0	98,0	96,0	96,0
5.	АХЗ (ХЗ:АК 1:1) 0,5%	95,0	97,0	98,0	91,0	95,2	95,0
6.	АХЗ (ХЗ:АК 1:2)0,5 %	89,0	85,0	92,0	88,0	88,5	89,0

Представленные данные показывают, что при обработке 0,5%-ным раствором аскорбата хитозана в соотношении 4:1 энергия прорастания и всхожесть увеличивается в среднем на 8% по сравнению с контролем.

В лабораторных условиях определяли действие аскорбат хитозана на чистую культуру при поражаемости гоммозом *Xanthomonas campestris pv. Malvacearum*, корневой гнилью *Fusarium oxysporium pv.*, и грибковой инфекцией. Определение проводили в 4 приема в термостате при температуре 25°C в течении 48 часов (таблица 6).

Таблица 6.

Действие препаратов на образец бактериально чистой культуры *Xanthomonas campestris pv. Malvacearum* (ИХФП)

№	Образцы	Действующие зоны образцов, мм				Среднее
		I	II	III	IV	
1.	Далброн	20	21	22	16	19,8
2.	ЗИРХ (эталон)	27	26	25	26	26,0
3.	ХЗ-2 исх. 0,5%	17	15	18	18	17,0
4.	АК исх. 0,5%	10	12	10	10	10,5
5.	АХЗ (4:1)	26	28	26	30	29,6

Полученные данные подтверждают, что при соотношении компонентов ХЗ:АК 4:1 образцы аскорбат хитозана являются более эффективным и по сравнению с эталоном на 14 % и исходными компонентами - хитозан и аскорбиновая кислота - превосходит в среднем на 30%.

Результаты по определению стимулирующих и антимикробных свойств образцов аскорбата хитозана показывают, что при использовании данных производных увеличивается рост и развитие семян хлопчатника и это обеспечивает необходимость использования аскорбата хитозана в семеноводстве.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе проведенных исследований по диссертации доктора философии (PhD) на тему: «Синтез, свойства и применение аскорбата хитозана *Bombyx mori*» представлены следующие выводы:

1. Впервые получен водорастворимый природный биополимер - аскорбат хитозана на основе хитозана *Bombyx mori* (ХЗ) и аскорбиновой кислоты (АК) суспензионным методом путем варьирования мольного соотношения компонентов, концентрации, температуры, время реакции. Установлено, что полученный аскорбат хитозан характеризуется соотношением компонентов ХЗ:АК 4:1 и степень связывания аскорбиновой кислоты 83,3%.

2. Проведением физико-химических исследований и квантово-химических расчетов проанализировано взаимодействие хитозана *Bombyx mori* и аскорбиновой кислоты. Методами ЯМР-, ИК-, УФ-спектроскопии доказан факт образования аскорбата хитозана, происходящего за счет донорно-акцепторной связи между аминогруппами хитозана и енольными группами аскорбиновой кислоты.

3. Показано, что увеличение степени деацетилирования хитозана (СДА от 70% до 85%) приводит к повышению степени связывания (СС от 60% до 83 %) данного биополимера с аскорбиновой кислотой при рН =6,5 и температуре 50°C. Однако после увеличения температуры, выше 55 °С, наблюдается уменьшение содержания аскорбиновой кислоты. Данный результат позволяет сделать вывод о том, что в процессе образования аскорбат хитозана при 55 °С устанавливается высокая константа равновесия, а дальнейшее увеличение температуры приводит к уменьшению выхода и константы образования реакции.

4. Исследованы кинетические особенности реакции образования аскорбата хитозана *Bombyx mori*, определены константа скорости реакции, которая составляет $K=1,0 \cdot 10^{-4}$. Выявлено, что при увеличении продолжительности реакции образования аскорбата хитозана наблюдается уменьшение скорости реакции от $1,4 \cdot 10^{-3}$ до $9,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.с., определены порядок реакции образования аскорбат хитозана по хитозану 0,8 и по аскорбиновой кислоте 1,5, энергия активация реакции равна 13,38 кДж/моль.

5. Выявлена биологическая активность аскорбат хитозана в качестве стимулятора роста и развития семян, а также средства, подавляющего грибковые и бактерицидные заболевания сельскохозяйственных культур. Показано, что аскорбат хитозана по сравнению с контролем ускоряет рост и развитие семян хлопчатника и овощебахчевых культур на 10 – 15 %, превосходит по своим антимикробным свойствам используемые в сельском хозяйстве эталоны против бактерий *Xanthomonas campestris pv. Malvacearum* на 14 %. Применение АХЗ позволило уменьшить в 4-5 раз поражаемость корневой гнилью по сравнению с необработанными семенами

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARD SCIENTIFIC DEGREES
DSc. 02/30.12.2019.K/FM/T.36.01 AT INSTITUTE OF POLYMER
CHEMISTRY AND PHYSICS**

INSTITUTE OF POLYMER CHEMISTRY AND PHYSICS

PIRNIYAZOV KUDRAT KADAMBAYEVICH

**SYNTHESIS, PROPERTIES AND APPLICATION OF ASCORBATE
CHITOSAN *BOMBYX MORI***

02.00.06 - High molecular compounds

**DISSERTATION ABSTRACT OF THE DOCTOR
OF PHILOSOPHY (PhD) ON CHEMICAL SCIENCES**

Tashkent-2020

The theme of doctor of philosophy (PhD) has been registered by the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with registration numbers of B2018.2.PhD/K122.

The dissertation was carried out at the Institute of Polymer Chemistry and Physics.

The abstract of dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) is available online (polchemphys.uz) and on the website of «ZiyoNET» information-educational portal (www.ziyo.net.uz).

Scientific supervisor: **Rashidova Sayyora**
doctor of chemical sciences, professor, academician

Official opponents: **Rafikov Adham**
doctor of chemical sciences, professor

Mukhamediev Muhtarjan
doctor of chemical sciences, professor

Leading organization: **Institute of bioorganic chemistry**

The defense of the dissertation will take place on « 4 » September 2020 at « 10.00 » at a meeting of Scientific council DSc.27.06.2017.K/FM /T.36.01 at the Institute of Polymer Chemistry and Physics (Address: 100128, Tashkent city, Abdulla Kadiry str., 7^b, Ph.: (998-71)-241-85-94; fax: (998-71)-241-26-61; e-mail: polymer@academy.uz)

The dissertation can be reviewed at the informational Resource Centre of Institute of Polymer Chemistry and Physics (registration number 14 (Address: 100128, Tashkent city, Abdulla Kadiry str., 7^b, Ph.: (998-71)-241-85-94;))

The abstract of the dissertation has been distributed on « 20 » August 2020 year
(Protocol at the register № 1 dated « 19 » August 2020 year)



Ashurov

N.R. Ashurov
Deputy of chairman of scientific council for awarding the scientific degrees, doctor of technical science, professor

Usmanova

M.M. Usmanova
Scientific secretary of scientific council for award of scientific degrees, candidate of chemical sciences, senior researcher

Sarymsakov

A.A. Sarymsakov
Deputy of chairman of scientific seminar under Scientific council for awarding the scientific degrees, doctor of technical sciences, professor

INTRODUCTION (abstract of doctor of philosophy (PhD) thesis)

The aim of research work is determining the synthesis, reaction kinetics, structure, and biological activity of ascorbate chitosan *Bombyx mori*.

The object of research work is chitosan, silkworm fungus, ascorbic acid, ascorbic chitosan and based on biologically active preparations.

Scientific novelty of the research work is consisted in follows:

for the first time, water-soluble ascorbate chitosan samples were synthesized on the base *Bombyx mori* chitosan and ascorbic acid, and kinetic and structural characteristics were determined by using physical and physicochemical research methods;

the properties of ascorbate chitosan depend on the molecular structure of chitosan, its concentration, pH of the reaction, time of exposure;

for the first time a molecular model of ascorbate chitosan was modeled by HyperChem 8.0 program;

for the first time the optimal conditions for the ascorbate chitosan production were determined and it was proved that it has biological activity as preparation that accelerates the growth of agricultural plants and they are active against pathogenic fungi and bacteria.

Implementation of research results. On the basis of scientific results on the synthesis of ascorbate chitosan and based on obtaining biologically active preparations:

Ascorbate was used in the pre-sowing treatment of cotton, wheat and soybean seeds with chitosan (Reference of the Ministry of Agriculture of the Republic of Uzbekistan No. 02 / 021-2018 of July 3, 2020). As a result, it has been possible to achieve the uniform germination, growth, development and high yields of agricultural crops and to put them into practice;

Ascorbate chitosan was used in the processing of silkworms of the varieties "Uzbekistan-5" and "Uzbekistan-6" and their feed (Reference of the Silk Association of the Republic of Uzbekistan dated July 23, 2020, No. 2-1 / 1449). As a result, it allowed to increase the viability and productivity of silkworms.

The structure and volume of the thesis. Dissertation consists of an introduction, 4 chapters, conclusions, a list of references and appendixes. The volume of dissertation is 106 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; part I)

1. Pirniyazov K.K. Rashidova S.Sh. Synthesis and structural characteristics of the ascorbate chitosan *Bombyx mori*// American journal of research. –USA, Michigan, 2019. -№ 7-8. –P. 114-119. (I.F. 6.041 (SJIF))
2. Pirniyazov K.K., Anvarova G.K., Rashidova S.Sh. Synthesis of chitosan ascorbate from *Bombyx mori* // Uzbek chemical journal: Special issue. –Tashkent, 2017. –P. 50-56. (02.00.00, №6).
3. Пирниязов К.К., Рашидова С.Ш. Синтез аскорбат хитозана *Bombyx mori* // ДАН РУз. –Ташкент, 2017. –№ 6. –С. 45-49. (02.00.00, №8).
4. Фахрутдинов М.З., Пирниязов К.К., Рашидова С.Ш. Влияния стимулирующего действия аскорбата хитозана на рост и развитие // Вестник Ташкентского Государственного Аграрного Университета. –Ташкент, 2015. – №4. –С.117-118. (06.00.00, №7).

II бўлим (II часть; part II)

1. Пирниязов К.К., Анварова Г.К., Рашидова С.Ш. Влияние условий синтеза на комплексообразование хитозана с аскорбиновой кислотой // Уфимские известия научного центра РАН: Серия Биология, Биохимия и Генетика. –Уфа, 2018. –№ 3 (2). –С. 72-75.
2. Бекчанов И.К., Пирниязов К.К., Рашидова С.Ш. Разработка оптимальной технологии получения комплексов хитозана *Bombyx mori* с аскорбиновой кислотой // Уфимские известия научного центра РАН: Серия Биология, Биохимия и Генетика. –Уфа, 2018. –№ 3 (2). –С. 51-53.
3. Милушева Р.Ю., Пирниязов К.К., Рашидова С.Ш. Очистка хитозана *Bombyx mori* // Вестник Тверского государственного университета: Серия: Химия. –Тверь, 2016, –№2, –С. 119-124.
4. Пирниязов К.К., Абдурасулов А.Т., Рузиев Ф.И., Рашидова С.Ш. Синтез и свойства аскорбат хитозана на основе *Bombyx mori* // Роль полимерных материалов в инновационном развитии промышленности: Республиканская научная и научно-техническая конференция. –Ташкент, 2014. -С. 33-34.
5. Пирниязов К.К., Пулатова Х., Рашидова С.Ш. ИК - спектроскопические исследования аскорбата хитозана *Bombyx mori* // Роль полимерных материалов в инновационном развитии промышленности: Республиканская научная и научно-техническая конференция. –Ташкент, 2014. -С. 44-46.
6. Пирниязов К.К., Мамедов Н.М. Рашидова С.Ш. Синтез и противомикробные свойства аскорбат хитозана *Bombyx mori* // Роль

интеграции о полимерах и образование в инновационном развитии отраслей экономики: Тез. докл. Респ. науч. конф. –Ташкент, 2015. –С. 73.

7. Пирниязов К.К., Фахрутдинов М.З., Рашидова С.Ш. Влияние капсулирования семян овощей производными хитозана на всхожесть и энергию прорастания // Роль интеграции о полимерах и образование в инновационном развитии отраслей экономики: Тез. докл. Респ. науч. конф. –Ташкент, 2015. –С. 138-139.

8. Ашуров Н.Ш., Пирниязов К.К., Рашидова С.Ш. Структурные исследования аскорбата хитозана // Роль интеграции о полимерах и образование в инновационном развитии отраслей экономики: Тез. докл. Респ. науч. конф. –Ташкент, 2015. –С. 108-109.

9. Пирниязов К.К., Рашидова С.Ш. Определение скорости реакции комплексообразования хитозана в присутствии аскорбиновой кислоты // Роль интеграции о полимерах и образование в инновационном развитии отраслей экономики: Тез. докл. Респ. науч. конф. –Ташкент, 2015. –С. 99-100.

10. Пирниязов К.К., Юнусов М.Ю., Рашидова С.Ш. Сорбционные свойства аскорбат хитозана *Bombux mori* // Роль интеграции о полимерах и образование в инновационном развитии отраслей экономики: Тез. докл. Респ. науч. конф. –Ташкент, 2015. –С. 120-121.

11. Пирниязов К.К., Рашидова Д.К., Рашидова С.Ш. Синтез и ростостимулирующее действие аскорбата хитозана *Bombux mori* // Актуальные проблемы химии природных соединений Тез. докл. – ИХРВ: -Ташкент, 2015. –С. 182.

12. Пирниязов К.К., Рашидова Д.К. Фахрутдинов М.З., Мамедов Н.М., Эргашев Б.З., Рашидова С.Ш. Влияние аскорбат хитозана на рост и развитие семян хлопчатника и овощебахчевых культур // Достижения, проблемы и перспективы агробиологии сельскохозяйственных культур: Тез. докл. Респ. науч. конф. –Тошкент, 2015. –С. 119.

13. Пирниязов К.К., Анварова Г.К., Рашидова С.Ш. Особенности комплексообразования хитозана с аскорбиновой кислотой // Современные проблемы науки о полимерах: международная конференция, сборник тезисов. –Ташкент, 2016. –С. 69-72.

14. Пирниязов К.К. Зависимость комплексообразования хитозана с аскорбиновой кислотой от температуры реакции // Полимеры без границ: взгляд молодых ученых: молодежная научная конференция. Сборник тезисов докладов. –Ташкент, 2016. –С. 24-25.

15. Пирниязов К.К., Рашидова С.Ш. Определение константы комплексообразования хитозана с аскорбиновой кислотой // VII Региональные Каргинские Чтения: Тез. докл. Всероссийской конференции. – М., 2017. –С. 332.

16. Пирниязов К.К., Рашидова С.Ш. Потенциометрические исследование аскорбат хитозана *Bombux mori* // VII Региональные Каргинские Чтения: Тез. докл. Всероссийской конференции. –М., 2017. –С. 333.

17. Пирниязов К.К., Рашидова С.Ш. О реакции комплексообразования хитозана *Bombyx mori* // Кимё саноатида инновацион технологиялар ва уларни ривожлантириш истиқболлари: Республика илмий амалий анжумани материаллари. –Ургенч, 2017. –С. 11-12.

18. Пирниязов К.К., Анварова Г.К., Рашидова С.Ш. Исследование взаимодействия хитозана *Bombyx mori* с аскорбиновой кислотой // Актуальные проблемы физики и химии полимерных композитов, а также технология конструктивных материалов: материалы международной конференции. –Наманган, 2017. –С. 245-247.

19. Пирниязов К.К. Синтез и свойства металлсодержащих комплексов аскорбат хитозана *Bombyx mori* // Фан ва таълимни ривожлантиришда ёшларнинг ўрни мавзусида Республика илмий-назарий конференция материаллари тўплами. –Ташкент, 2017. –С. 127-130.

20. Пирниязов К.К., Бекчанов И.К., Рашидова С.Ш. Технология получения аскорбат хитозана *Bombyx mori* // Кимё саноатида инновацион технологиялар ва уларни ривожлантириш истиқболлари: Республика илмий амалий анжумани. –Ургенч, 2017. –С. 19-20.

21. Пирниязов К.К., Рашидова Д.К., Рашидова С.Ш. Биологические активные свойства аскорбат хитозана *Bombyx mori* // Қишлоқ хўжалиги экинлари генетикаси, селекцияси, уруғчилиги ва етиштириш агротехнологияларининг долзарб муаммолари ҳамда ривожлантириш истиқболлари мавзусидаги халқаро илмий – амалий конференцияси материаллари тўплами. –Ташкент, 2018. –С. 628-629.

22. Пирниязов К.К., Рашидова С.Ш. Синтез и структурные характеристики аскорбат хитозана *Bombyx mori* // Современные проблемы науки о полимерах: Узбекско-Казахский симпозиум сборник тезисов. – Ташкент, 2018. –С. 125-127.

23. Пирниязов К.К., Рашидова С.Ш. Определение энергии активации реакции образования аскорбата хитозана // Современные проблемы науки о полимерах: республиканская конференция. Сборник тезисов. –Ташкент, 2019. –С. 72-73.

Автореферат « Ўзбекистон кимё журналы » таҳририятида таҳрирдан ўтказилиб, ўзбек, рус ва инглиз тилларидаги матнлар ўзаро мувофиқлаштирилди.

Бичими 60x84¹/₁₆. Рақамли босма усули. Times гарнитураси.
Шартли босма табағи: 3,5. Адади 100 нусха. Бюджет № 145.

Гувоҳнома № 10-3719

“Тошкент кимё технология институти” босмахонасида чоп этилган.
Босмахона манзили: 100011, Тошкент ш., Навоий кўчаси, 32-уй.