

ТОШКЕНТ ВЕЛОЯТИ ЧИРЧИК ДАВЛАТ ПЕДАГОГИКА ИНСТИТУТИ  
ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ  
DSc.03/30.09.2020.К.82.02 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ

ТОШКЕНТ ТЎКИМАЧИЛИК ВА ЕНГИЛ САНОАТ ИНСТИТУТИ

САДИКОВА ДИЛДОРА БАХРАМЖАНОВНА

ТАБИИЙ ПОЛИМЕРЛАРНИНГ МЕТАЛЛ КОМПЛЕКСЛАРИНИ  
ОЛИНИШИ ВА ХОССАЛАРИ

02.00.06 – Юқори молекуляр бирикмалар

КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДOKТОРИ (PhD)  
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

Чирчик – 2021

УДК: 541.6:541.49+677.04

Кимё фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси  
автореферати мундарижаси  
Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)  
по химическим наукам  
Contents of dissertation for doctor of philosophy (PhD)  
on chemical science

Садикова Дилдора Бахрамжановна  
Табий полимерларнинг металл комплексларини олиниши ва  
хоссалари.....3

Садикова Дилдора Бахрамжановна  
Получение и свойства металлокомплексов природных полимеров.....21

Sadikova Dildora  
Obtaining and properties of metal complexes of natural polymers. .... 39

Эълон қилingan ишлар рўйхати  
Список опубликованных работ  
List of published works. .... 42

ТОШКЕНТ ВИЛОЯТИ ЧИРЧИК ДАВЛАТ ПЕДАГОГИКА ИНСТИТУТИ  
ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ  
DS-03/30.09.2020.К.82.02 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ  
ТОШКЕНТ ТЎҚИМАЧИЛИК ВА ЕНГИЛ САНОАТ ИНСТИТУТИ

САДИКОВА ДИЛДОРА БАХРАМЖАНОВНА

ТАБИЙ ПОЛИМЕРЛАРИНИНГ МЕТАЛЛ КОМПЛЕКСЛАРИНИ  
ОЛИНИШИ ВА ХОССАЛАРИ

02.00.06 – Юқори молекуляр бирикмалар

КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)  
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ



Чирчиқ – 2021

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

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Дунёда турли металлларнинг органик бирикмалар билан комплекс бирикмаларини кўп мақсадли ва ўзига хусусиятларига асосланиб табиий полимерларни металл ионлари билан координацион бирикмаларининг қўлланилиш соҳалари йилдан-йилга ортиб бормоқда. Табиий полимерларнинг металллар билан координацион бирикмаларидан биотехнологияларда, фармацевтикада, тиббиётда, кишлоқ хўжалигида, ишлаб чиқаришнинг оқова сувлари ва технология эритмаларидан турли металл ионларини ажратиб олишда, тўқимачилик ва кимё sanoatining турли соҳаларида фойдаланиш муҳим аҳамиятга эга ҳисобланади.

Жаҳоңда металлларни таркибда азот, кислород, олтингурут сақлаган табиий полимерлар билан комплекс бирикмаларини олиниши, хоссаларини ва қўлланилиш соҳаларини аниқлаш юзасидан кенг камровли тадқиқотлар бажарилмоқда. Бу борада аминокислоталар қолдиқларидан тузилган табиий оксидларни металллар билан координацион комплекс бирикмалар ҳосил қилиш қобилияти, металл сақловчи координацион комплекс полимерларнинг ўзига хос хоссалари, фазовий тузилишга эга бўлган алоҳида қисмлар маълум бир геометрик шаклдаги структурага бирикшиш асосида ижобий натижаларга эришилган. Қоллаген тирик тўқималарда энг кўп учрайдиган оксид ҳисобланади, унинг металл ионлари билан комплекслари рангли моддалар бўлиб, бўялган полимер ва тўқимачилик материаллари олишга алоҳида эътибор берилмоқда.

Республикамызда маҳаллий реагентлар асосида инновацион полимер маҳсулотларини яратиш бўйича илмий, техник тадбирларни амалга оширишга, иктисодиётнинг тўқимачилик ва кимё соҳаларини турли йўналишларда ривожланишига катта эътибор қаратилиб, муайян натижаларга эришилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янгда ривожлантиришнинг бешта устувор йўналиши бўйича Ҳаракатлар стратегиясида<sup>1</sup> "принципал жиҳатдан янги маҳсулот ва технология турларини ўзлаштириш, шу асосда ички ва ташқи бозорда миллий товарларнинг рақобатбардошлигини таъминлаш" бўйича муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада табиий полимерларнинг металл комплексларини олиш усулларини ишлаб чиқиш, олинган бирикмаларнинг таркиби, тузилиши, физик-кимёвий хоссаларини аниқлаш ва улардан тўқимачилик материалларини бўяшда фойдаланиш алоҳида аҳамиятга эга ҳисобланади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «2017–2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини ривожлантиришнинг бешта устувор йўналиши бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги, 2018 йил 21 сентябрдаги ПФ-5544-сонли «2019–2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини инновацион ривожлантириш стратегиясини тасдиқлаш тўғрисида»ги Фармонлари, 2020 йил 12 августдаги ПҚ-4895-сонли

<sup>1</sup> Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «2017–2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини ривожлантиришнинг бешта устувор йўналиши бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги Фармони

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2019.2.PHD/K195 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Тошкент тўқимачилик ва саноат институтида бажарилган. Диссертация авторферати уч тилда (Ўзбек, рус ва инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифаси ([www.scri.uz/limu-keqdash](http://www.scri.uz/limu-keqdash)) ва "Ziyouz" Аxbорот-тўқимачилик порталида ([www.ziyouz.net](http://www.ziyouz.net)) joylashtirilgan.

Илмий раҳбар:

**Рафӣқов Адҳам Саломович**  
к.т.и.ф. доктори, профессор

Расмий ошловчилар:

**Қудъшиев Валентин Олегович**  
к.т.и.ф. доктори, профессор

**Бекчанов Давронбек Жумааларович**  
к.т.и.ф. доктори, доцент

Етабли танқидлот:

Тошкент кимё-технология институти

Диссертация ҳамда Тошкент вилояти Чирчиқ давлат педагогика институтининг Аxbорот-ресурс марказида ташкил топган 2021 йил 13-14 кунлари бўлиб ўтган 2021 йил «13» даги мажлисида бўлиб ўтди. (Маълум: 111720, Тошкент вилояти Чирчиқ шаҳри, Амир Темури кўчаси, 104-уй. Тел: (0370) 716-68-05, факс: (0370) 716-68-11, e-mail: [tebchiri\\_k.kengashi@iitsh.uz](mailto:tebchiri_k.kengashi@iitsh.uz)).

Диссертация билан Тошкент вилояти Чирчиқ давлат педагогика институтининг Аxbорот-ресурс марказида ташкил топган 2021 йил 13-14 кунлари бўлиб ўтган 2021 йил «13» даги мажлисида Чирчиқ шаҳри, Амир Темури кўчаси, 104-уй. Тел: (0370) 716-68-05, факс: (0370) 716-68-11, e-mail: [tebchiri\\_k.kengashi@iitsh.uz](mailto:tebchiri_k.kengashi@iitsh.uz)).

Диссертация авторферати 2021 йил «13» кунлари (2021 йил «13» кунлари) даги «13» даги мажлисида реестр бўйича қилинган.



Илмий раҳбарнинг кўрсатмалари билан  
к.т.и.ф. доктори, профессор

«Кимё ва биология фанлари бўйича узлуксиз таълим сифатини ва фан самарадорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги Қарори ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилди.

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

**Муаммонинг ўрганилганлик даражаси.** Координацион комплексларни олиниши ва хоссалари бўйича хорижий олимлардан Tang S.Y., Jezowska-Bojczuk, Spini G., Alkhami F.A., Garcia-Tegan J.P., Sorenson A.E., Ergozlin E.E. ва бошқалар илмий тадқиқот ишлари олиб борган Коллаген биоматериалларни Tang K., Proskor D., Тихонова Ю., Уапинг Нан, Zhao X., Zhang J., Sahiner M. ва бошқалар ўрганган.

Республикада металллар билан полимерларнинг координацион комплекслари соҳасида тадқиқотлар академиклар М.А. Асқаров, С.Ш. Рашидова, А.Т. Жалиловларнинг илмий мактабларида, профессорлар У.Н. Мусаев, Т.М. Бабоев, М.Г. Мухамедиев, Ш.Г. Абдурахманова ва бошқа олимлар томонидан олиб борилган. Ушбу олимларнинг тадқиқотлари координацион бирикмаларнинг тузилиши ва хоссаларини таҳлил этишга, бундай бирикмаларни ион алмаштирувчи сорбентлар ва биологик фаол препаратлар сифатида қўлланишига йўналтирилган.

Шу билан бирга, полимерларнинг металллар билан координацион комплексларини дорн воситалари учун матрица, турли ионлар сорбентлари, кимёвий жараёнлар катализаторлари ёки ингибиторлари сифатида тадқиқ этган ҳолда, уларни буюк сифатида ишлатиш имкониятларига етарлича эътибор берилмаган.

**Тадқиқотнинг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги.** Диссертация тадқиқоти Тошкент тўқимачилик ва енгил саноат институтининг илмий-тадқиқот ишлари режасига мувофиқ №ОТ-Ф-7-16 «Махаллий хом ашё ресурсларидан фойдаланиб термоэластопластлар ва катламли материалларнинг олиниши, хоссалари ва қўлланилиши» (2016-2020 йй.) ва №А-12-9 «Табиий ва синтетик пайванд сополимерлар асосида толали материаллар олиш» (2015-2017 йй.) мавзуларидаги фундаментал ва амалий лойиҳалар доирасида бажарилган.

**Тадқиқотнинг мақсади** табиий полимер – коллагеннинг металл комплексларини синтез қилиш, хоссаларини аниқлаш ва тўқимачилик материалларида қўлланишдан иборат.

**Тадқиқотнинг вазифалари:**

Коллагеннинг  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  ионлари билан координацион комплексларини ҳосил қилиш шароитларини тадқиқ этиш, коллаген металл комплексларининг таркиби ва тузилишини аниқлаш,

ион табиати ва дастлабки компонентларнинг нисбатига боғлиқ равишда коллаген металл комплексларининг хоссаларини тадқиқ этиш;

комплекс бирикмаларининг микроскопик, дифференциал-термик, рентгенфазавий тадқиқотларини ўтказиш;

тўқимачилик материалларини буюш учун коллаген металл комплексларидан фойдаланиш имкониятини аниқлаш.

**Тадқиқотнинг объекти** сифатида коллаген ва  $FeSO_4$ ,  $CoCl_2$ ,  $CuCl_2$ ,  $Ni(NO_3)_2$ ,  $CuSO_4$  тузларининг эритмалари, улар асосидаги координацион бирикмалар, пахта ва пахта-полиэфир тўқимачилик материаллари олинган.

**Тадқиқотнинг предмети** коллагеннинг металл ионлари билан ҳосил қилган комплексларини олиш шароитлари, таркиби, тузилиши, микроструктураси ва хоссалари ташкил этган.

**Тадқиқотнинг усуллари.** Диссертацияда синтез, ИК-Фурье спектроскопияси, рентгенфазавий таҳлил, сканерловчи электрон микроскопия, дифференциал сканерловчи калориметрия қўлланилган.

**Тадқиқотнинг илмий янгилиги** қуйидагилардан иборат: коллагеннинг металл ионлари  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  билан координацион комплексларини ҳосил қилиш шароитлари, микроструктураси, морфологияси ва кимёвий формуласи аниқланган.

коллаген макромолекуласи ва металл иони ўртасида координацион ва ионли боғларнинг ҳосил бўлиш шартлари, координацион таъсирлашувда сув молекулаларининг катнашиш шартлари ишбатланган.

коллаген :  $CuSO_4$  бошлангич моляр нисбати ўзгариши билан комплекс таркибининг номуносиб ўзгариш шартлари, концентрацияларнинг кенг диапазонда комплексларнинг таркиби 1:2 дан 2:1 нисбатгача ўзгариш шартлари аниқланган.

коллагеннинг оралик металл ионлари билан комплексларининг поликристалл структураси аниқланган.

**Тадқиқотнинг амалий натижалари** қуйидагилардан иборат:

коллагеннинг оралик металл ионлари билан кристалл комплексларини эритмада синтез қилиш режими аниқланган;

коллаген металл комплексларининг физик-кимёвий хоссалари компонентларнинг бошлангич нисбатига ва ион табиатига боғлиқ равишда аниқланган;

пахтали ва пахта : полиэфир аралашмали тўқимачилик материалларини коллаген :  $CuSO_4$  ва коллаген :  $CuCl_2$  комплекслари билан интенсия ва барқарор буюш имконияти аниқланган, буюш шароитлари тақлиф қилинган.

**Тадқиқот натижаларининг ишончлиги** олинган натижаларнинг замонавий координацион бирикмалар назариясига мослиги, уларнинг тақририйлиги, физик-кимёвий, спектроскопик, микроскопик, термик, рентгенфазавий таҳлиллар натижалари билан тасдиқланган.

**Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.** Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти коллагеннинг пептид ва аминогруҳлари билан оралик металл ионларининг координацион ва ион таъсирлашувининг

аниқланганлиги; синтез қилинган полимер комплекс бирикмаларининг таркиби, кимёвий ва фазовий тузилиши, кристалл структураси аниқланганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти коллагеннинг сувда эрийдиган, рангли металл комплексларини синтез қилиш усули, комплекс бирикмаларининг физик-кимёвий хоссаларини аниқланганлиги; коллагеннинг  $\text{CuSO}_4$  ва  $\text{CrCl}_3$  билан ҳосил қилган комплекс бирикмаларини тўқимачлик материалларини бўяш учун қўллашга хизмат қилади.

**Тадқиқот натижаларининг жорий қилинганлиги.** Коллаген металл комплексларининг олинishi ва физик-кимёвий хоссаларини тадқиқоти бўйича олинган илмий натижалар асосида.

пахта тўқимачлик материалларини бўяш учун коллагеннинг металл комплекси асосидаги композиция «Рўзмагжон ота» МҶЖда амалиётга жорий қилинган («O'ZTO'QIMACHILIKSANOAT») уюшмасининг 2021 йил 06 сентябрдаги 04/13-2573-сон маълумотномаси). Натижада, синтез қилинган композицияни пахта толали матолар учун барқарор бўёк сифатида ишлатиш имконини берган.

аралаш толали тўқимачлик материалларини бўяш учун коллагенни  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  ионлари билан комплекслари асосидаги композиция «Урганч баҳмил» МҶЖ да амалиётга жорий қилинган («O'ZTO'QIMACHILIKSANOAT») уюшмасининг 2021 йил 06 сентябрдаги 04/13-2573-сон маълумотномаси). Натижада, пахта-полиэфир аралаш толали матоларни яшил ва кўк рангларга барқарор бўяш имконини берган.

**Тадқиқот натижаларининг апробацияси.** Мазкур тадқиқот натижалари 14 та жумладан 4 та халқаро ва 10 та республика илмий-амалий конференцияларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

**Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши.** Диссертация мавзуси бўйича жами 20 та илмий иш чоп этилган, шундан Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг фалсафа доктори (PhD) диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 3 та мақола республика, 3 та хорижий журналларида нашр этилган.

**Диссертация ишининг тузилиши ва ҳажми.** Диссертация иши кириш, учта боб, хулоса, ажабиётлар руйхати ва иловадан иборат. Диссертациянинг ҳажми 108 бетни ташкил этади.

## ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

**Кириш** қисмида ўқазилган тадқиқотларнинг долзарблиги ва зарурлиги асосланган, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари, объекти ва предметлари тавсифланган, Республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги келтирилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти ёритилган, натижаларни амалиётга жорий қилиш, нашр этилган илмий ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг «Полимерлар металл комплексларининг таркиби, хоссалари ва қўлланилиши бўйича аналитик шарҳ» деб номланган биринчи бобда диссертация мавзусига оид чоп этилган ишлар манбаларига асосланган илмий тадқиқотлар кўриб чиқилган ва таҳлил қилинган. Металлар ва полимерларнинг координацион комплексларини синтези, хоссалари ва қўлланилиши бўйича тадқиқотлар таҳлил қилинган.

Диссертациянинг «Материаллар, коллаген металл комплексларининг синтези ва хоссаларини татқиқ қилиш усуллари» деб номланган иккинчи бобда тадқиқот объектларининг тавсифлари, сувли эритмаларда коллаген металл комплексларини олиш усуллари келтирилган. Коллагеннинг оралиқ металл ионлари билан комплексларини олиш учун  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$  ёки  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{MgSO}_4$  тузларни ва 10% коллаген эритмалари тайёрланди. Хона температурасида конуссимон қолбада турли нисбатдаги эритмаларни аралаштириш орқали ўзаро таъсир амалга оширилди. Аралаштиригандан сўнг бир соат ўтгач, комплекс бирикмаларни чўктириш учун аралашма ҳар хил эритувчиларга қуйилди. Этанол энг мос чўктирувчи деб топилди. Этанолда чўктирилган металл комплекс тузлар 60°C температурда доний массага келгунга қадар қуритиш печида қуритилди. Шу бобда коллаген металл комплексларини тадқиқ этиш усуллари ҳам баён этилган.

Диссертациянинг «Коллаген металл комплексларининг таркиби, тузилиши, хоссалари ва қўлланилиши» деб номланган учинчи бобда металл комплекслар синтез қилишнинг реакция шароитларини аниқлаш, уларнинг таркиби, фазовий ва фазавий тузилиши, физик-кимёвий хоссалари ва қўлланилиши бўйича тадқиқотлар натижалари муҳокама этилган.

Эритма олиш учун хом терининг майдаланган чиқиндилари 2-3% ли ишқор эритмасида 12-24 соат давомида бўктирилади, сўнгра аралашмани 50°C температурасига келдириб, аралаштириб турилди. Тери бўлаклари тўлиқ эритгандан сўнг, аралашма элакдан ўтказилди ва сирка кислотаси эритмаси билан нейтралланди. Ҳосил бўлган коллоид эритмада қўшимча моддалар, асосан натрий ацетат ҳам бор.

Дастлабки тажрибалар тозаланмаган коллаген эритмаси билан ўтказилди. Коллаген эритмасининг  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  тузлари эритмалари билан ўзаро таъсири ўрганилди. Ҳосил бўлган комплекс бирикмани эритмадан ажратиш учун ацетон, этанол, диоксан ва диметилформамид каби эритувчилар синовдан ўтказилди. Комплекс унумининг ион табиатига боғлиқлиги аниқланди (1-жадвал).

Темир, кобальт, хром ва никел каби оралиқ металлларнинг комплекс бирикмалари кичик унум билан (17-24%) ажралган. Кўришиб турибдики, коллаген эритмасининг таркибидagi электролитлар комплекс бирикма унумини пасайишига олиб келади.  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ионлари кимёвий элементлар даврий жадвалининг бир даврига тўғри келади, атом массаси, ион радиуси яқин, координацион сонлари ҳам бир хил. Комплексларнинг ранги ва кристалл тузилиши турлича бўлсада, бу ионлар комплекс бирикмаларининг унуми яқин.

1-жадвал  
Комплекс унумининг вон табиятига боғлиқлиги

Туз	Металл нони массаси, г	Коллаген ва электролитлар массаси, г	Металлкомплекс Масса, г	Унум, %
FeSO <sub>4</sub>	0,15	0,2	0,06	17,1
CoCl <sub>2</sub>	0,15	0,2	0,08	22,9
CrCl <sub>3</sub>	0,13	0,2	0,08	24,2
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,13	0,2	0,07	21,2

Эритмада ионларнинг мавжудлиги асосий комплекс ҳосил бўлиш реакциясига тўқинлик қилиши мумкин. Кимёвий реакцияларни амалга ошириш учун, шу жумладан металл ионлари билан оксил макромолекулаларнинг комплексини синтез қилиш учун, коллаген эритмасини электролитлардан озод қилиш керак. Шу мақсадда биз ҳар икки сохтада диализатордаги сувини алмаштириб коллаген эритмасини диализ қилдик. Диализ даражаси эритманинг солиштирма электр ўтказувчанлиги ва куруқ қолдиқнинг масса улуши билан назорат қилинди.

Диализланган коллагеннинг CuSO<sub>4</sub> билан комплекс бирикмалари ҳар хил бошланғич нисбатларда синтез қилинди (2-жадвал).

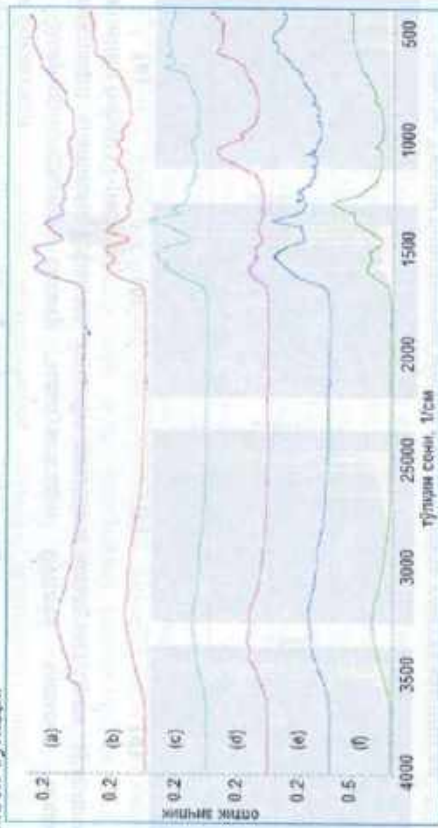
2-жадвал  
Компонентларнинг бошланғич нисбати ва комплекс бирикманing чикши унуми

Эритма, г	CuSO <sub>4</sub>		Коллаген		Комплекс	
	г	моль	эритма, г	г	г	%
8	1.152	0.0072	2	0.12	0.0015	1.5227
6	0.864	0.0054	4	0.24	0.0030	1.2399
4	0.576	0.0036	6	0.36	0.0045	0.9106
2	0.288	0.0018	8	0.48	0.006	0.6669
1	0.144	0.0009	9	0.54	0.0068	0.5167

Жадвалдаги маълумотлардан кўриниб турибдики, CuSO<sub>4</sub> масса улушининг ортиши билан комплекснинг унуми ошади. Шу билан бирга, эритмаларнинг масса нисбати CuSO<sub>4</sub> : коллаген = 8:2 ва 6:4 бўлганда, комплекснинг массаси туз ва коллаген массалари йиғиндисидан катта бўлади. Бу шуни кўрсатадики, сувининг бир қисми координацион боғланиш орқали комплекста боғланган. Коллаген ва металл ионларининг ўзаро таъсири характерини аниқлаш учун коллаген ва унинг металл комплексларини Фурье-ИК спектроскопик таҳқиқотлари ўтказилди (1-расм).

Коллагеннинг Фурье-ИК спектрида 3224 см<sup>-1</sup> сохтада ассоциланган NH ва OH гуруҳларнинг валент тебранишларининг ютилиш йўлакларини, NH гуруҳининг деформацион тебранишлари 1558 см<sup>-1</sup> (амид II йўлакasi) ва 1396 см<sup>-1</sup> (амид III йўлакasi) сохталарда аниқланди. 1296 ва 1259 см<sup>-1</sup> сохталардаги

ютилиш йўлакларини ҳам δ<sub>NH</sub> та тегишли, улар ν<sub>CO</sub> билан ўзаро таъсири туфайли намоён бўлади.



1-расм. Коллаген (e) нинг ва унинг Co<sup>2+</sup> (a), Cr<sup>2+</sup> (b), Cu<sup>2+</sup> (c), Fe<sup>2+</sup> (d), Ni<sup>2+</sup> (f) ионлари билан комплексларининг Фурье-ИК спектрлари

Коллаген комплексларининг Фурье-ИК спектрларида NH, OH ва CO гуруҳлари боғларининг деформацион ва валент тебранишлари ҳам мавжуд, лекин улар коллагеннинг йўлакларига нисбатан силжинган. 3274 см<sup>-1</sup> сохтадаги коллагеннинг NH ва OH гуруҳлари валент тебранишларига тегишли бўлган ютилиш йўлакларини комплексларда паст частотали сохтага силжийди (3-жадвал). Ютилиш сохасининг паст частотали сохтага силжини азот ва кислоталар атомлари орқали бирикманing координациясини назарда тутати. Кузатишган ўзгаришлар мис ионлари билан координацион таъсирлашувда коллагеннинг кислоталар ва азот атомлари ҳамда сувининг кислоталар атомлари катнашганлигидан далолат беради.

3-жадвал

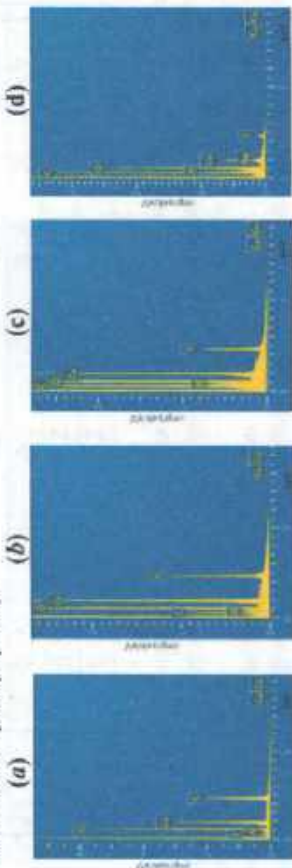
Комплекслардаги NH ва OH гуруҳлари валент тебранишлари ютилиш йўлаксининг силжини даражасини компонентларнинг бошланғич нисбатига боғлиқлиги

Коллаген, тўлқин сонини, см <sup>-1</sup>	CuSO <sub>4</sub> , тўлқин сонини, см <sup>-1</sup>	Комплекс		Тўлқин сонини, см <sup>-1</sup>
		Коллаген, моль	CuSO <sub>4</sub> , моль	
3274	3112	0.0068	0.0009	3264
		0.0060	0.0018	3183
		0.0045	0.0036	3165
		0.0030	0.0054	3120
		0.0015	0.0072	3116

Барча комплекс бирикмалар 1614-1621 см<sup>-1</sup> сохтада янги ютилиш йўлакasiга эга, бу, эҳтимол, -CO<sub>2</sub> ионининг валент тебранишларига тегишли. Металл

катиони қоллаген билан нафақат координацион боғланишлар орқали, балки гидролизланган полилентиднинг карбоксил гуруҳлари билан нон боғ орқали ҳам боғланади.

Энергодисперсион спектр маълумотлари бўйича элемент таҳлил натижалари комплекс бирикма таркиби ҳақидаги маълумотларни тўлдирish имконини берди (2-расм).



2-расм. Турли бошлангич мольяр нисбатларда синтез қилинган комплексларнинг элемент таркиби,  $\text{CuSO}_4$  : қоллаген:

a) 0.0015 : 0.0072; b) 0.0030 : 0.0054; c) 0.0045 : 0.0036; d) 0.006 : 0.0018

Қоллагеннинг аминокислоталари таркибидан келиб чиқилса, унинг макромолекуласида 1 азот атомига тахминан 2,85 та углерод атомлари ва 1,09 кислород атомлари тўғри келади. Элемент таҳлиши натижаларига асосланиб, комплекслардаги атомлар сонининг нисбатини ва комплекснинг эмпирик формуласи аниқланди (4-жадвал).

Ҳар хил бошлангич нисбатларда синтез қилинган комплекслар атомлари сонининг нисбати ва эмпирик формуласи

$\text{CuSO}_4$ : қоллаген бошлангич нисбати (моль : моль)	Комплексдаги атомлар сонининг нисбати C : N : O : S : Cu	Комплекснинг эмпирик формуласи
0.0009 : 0.0068	3.14 : 1 : 1.95 : 0.08 : 0.13	$(\text{C}_{3.1}\text{H}_x\text{NO}_{2.0}\text{S}_{0.08}\text{Cu}_{0.13})_y$
0.0018 : 0.0060	3.23 : 1 : 2.12 : 0.09 : 0.15	$(\text{C}_{3.2}\text{H}_x\text{NO}_{2.1}\text{S}_{0.09}\text{Cu}_{0.15})_y$
0.0036 : 0.0045	3.39 : 1 : 2.81 : 0.13 : 0.26	$(\text{C}_{3.4}\text{H}_x\text{NO}_{2.8}\text{S}_{0.13}\text{Cu}_{0.26})_y$
0.0054 : 0.0030	3.48 : 1 : 5.92 : 0.37 : 0.92	$(\text{C}_{3.5}\text{H}_x\text{NO}_{5.9}\text{S}_{0.37}\text{Cu}_{0.92})_y$
0.0072 : 0.0015	3.69 : 1 : 11.41 : 0.85 : 2.35	$(\text{C}_{3.7}\text{H}_x\text{NO}_{11.4}\text{S}_{0.85}\text{Cu}_{2.4})_y$

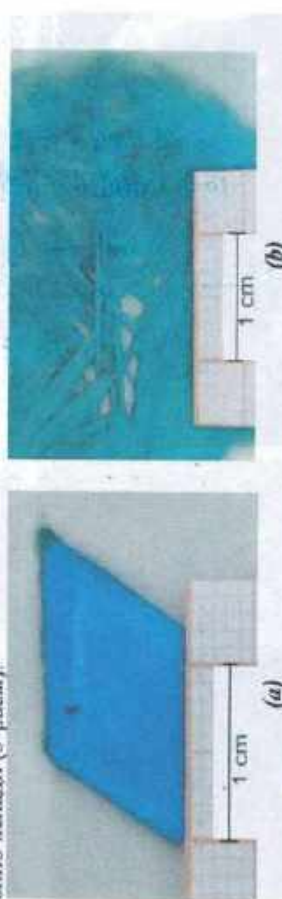
$\text{CuSO}_4$  қоллаген комплексларида туз микдори ортиши билан комплексда координацияланган мис ионларининг микдори ортади. Комплекс таркибиди олтингурут борлиги сульфат ионларининг комплекс ионлар билан нон боғланишлар орқали боғланганлигини кўрсатади.

Комплексларда мис (II) ионига 0.4-0.6 олтингурут атомлари ва 5.0-6.7 кислород атомлари тўғри келади (мис(II)-сульфатда битта мис ионига битта олтингурут атоми ва тўртта кислород атоми тўғри келади). Бунда сульфат

ионларининг бошлангич микдорининг фақат ярми комплекс анионлари соҳасида бўлади. Қолган анионлар, афтидан, гидрокси- ёки карбокси-ионлар бўлиб, улар қоллагенни теридан ажратилганда қисман гидролизланиши натижасида ҳосил бўлади. Қоллаген ва сульфат ионларининг кислородини ҳисобга олган ҳолда, ҳар бир мис иони учун 2-3 кислород атоми қолади, бу 2-3 та сув молекуласини бидларади. Агар мис куворосига ўхшаб битта сув молекуласи комплекснинг ташқи сферасида жойлашган бўлса, у ҳолда 1-2 та сув молекуласи миста лиганд сифатида боғланган. Комплексдаги миснинг координацион сони тўртта тенг, буни комплекс кристалларининг геометрик шакли тасдиқлайди. Комплекснинг қолган 2-3 лигандлари қоллагеннинг азот ва кислород атомлари ҳисобланади.

Бошлангич моддалар нисбатларининг кенг диапазонда синтез қилинган комплекснинг таркиби номуносиб ўзгаради, комплекс бирикма таркибидаги ўзгаришлар диапазон кенг эмас. Шунинг учун комплекс бирикманинг унуми компонентларнинг бошлангич нисбатига қараб сезиларли даражада фарк қилади. Қоллагеннинг микдори ортикча олинганда, унинг бир қисми комплекс ҳосил бўлишида қатнашмайди, чўқади, комплекснинг унуми энг кичик бўлади. Мис(II)-сульфатнинг микдори ортикча олинганда, комплекс бирикмасининг унуми деярли микдорий бўлади.

Бошлангич аралашмадаги компонентлар сонининг нисбати ўзгартганда, углерод атомлари сонининг озгина ўзгариши кузатилади. Шу билан бирга, умумий тенденция сақланиб қолади. Мис(II)-сульфат микдорининг ортиши билан комплексдаги углероднинг масса улуши сезиларли даражада қимаяди (40 дан 15% гача), лекин битта азотга тўғри келадиган атомлар сони бироз ортади (3,1 дан 3,9 атомгача). Моддаларнинг бошлангич нисбати ўзгартганда комплекс ҳосил қилувчининг координацион боғланишларининг сони ва табиати, яъни мис иони ўзгармайди. Аммо мис(II)-сульфат микдори ортиши билан комплексдаги мис ионларининг масса улуши комплексда иштирок этадиган қоллаген аминокислоталар қолдиқлари сонининг қайси хисобига ортади. Умуман, «полимер-металл» комплексининг таркиби ва микроструктураси ўзгаради, бу эса ҳосил бўлган кристалларнинг геометрик шакли ўзгаришига олиб келади (3-расм).



3-расм.  $\text{CuSO}_4$  : қоллаген (моль : моль) = 0.0072 : 0.0015 (a); 0.0018 : 0.0060 (b) бошлангич нисбатларда синтез қилинган комплекс бирикма кристалларининг фотосуратлари.

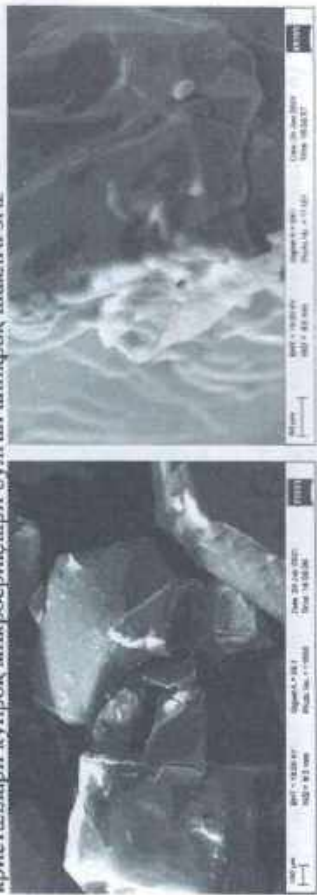
3-расмдан кўриниб турибдики, мис (II)-сульфатнинг ортқича микдори билан синтез қилинган комплекс қатъий ромбик шаклга эга. Коллагеннинг ортқича микдори билан синтез қилинган комплекс игнасимон шаклга эга. Демак, комплекснинг филтратланган эритмасини хона температурасида секин буғлангани аниқ ромбли монокристалл олиш имконини беради. Комплексининг акценттори полимер табиғатига хос модда бўлишига қарамай, координацион сонни 4 га тенг бўлган миснинг соф кристалл бирикмасини ҳосил қилишга эришилади. Шу муносабат билан комплекс бирикмалар морфологиясини СЭМ усули билан ўрганиш маълум ҳизиқлиш уйғотади.

Эритмадан буғлатиб ҳосил қилинган  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , коллаген ва уларнинг турли бошланғич нисбатларда синтез қилинган комплексларининг СЭМ тасвирлари тахлил қилинди (4-6 расмлар).



#### 4-расм $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ кристалларининг СЭМ тасвири

4-расмдан кўриниб турибдики, мис купуриси кристаллари зич тузилишга эга, сиртининг гадир-булдирлик даражаси бир неча микрон. Унинг юзасида маълум интервалда микрофериклар, чуқурлашишлар мавжуд. Кристалларнинг сирт морфологияси сувнинг буғланishi ва мис(II)-сульфат пентагидрати ҳосил бўлиши жараёнида шаклланади. Коллаген юзасининг морфология мис купурисига нисбатан кўпроқ гадир-булдирликка эга бўлган аморф жисминики эслатади. Юзасидаги микрофериклар туфайли пайдо бўладиган жуда юпқа түрсимон чичикларни сезиш мумкин (5-расм). Комплекс бирикмаларнинг кристаллари кўпроқ микрофериклари бўлган аниқроқ шаклга эга.



#### 5-расм. Коллагеннинг СЭМ-тасвири



#### 6-расм. Комплекс кристалларининг СЭМ тасвирлари.

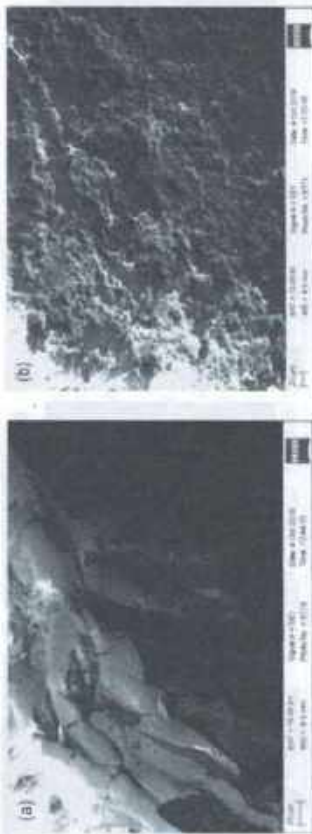
$\text{CuSO}_4$  : коллаген (моль : моль)

- (a) — 0.0072 : 0.0015
- (b) — 0.00054 : 0.0030
- (c) — 0.0036 : 0.0045
- (d) — 0.0018 : 0.0060
- (e) — 0.0009 : 0.0068

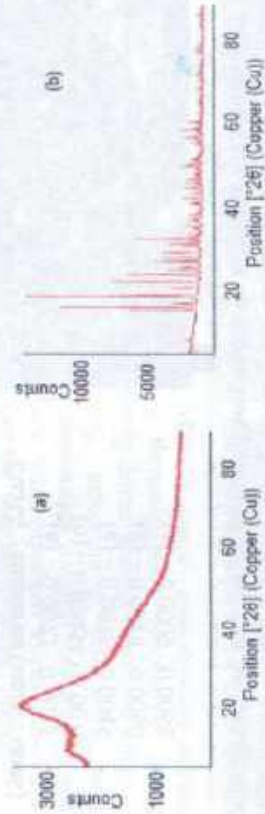
Бошланғич арашмада коллаген микдорининг кўпайishi билан сиртининг текисланиши сезиларли тарзда юз беради. Коллагеннинг бошқа тузлар билан ҳосил қилган координацион комплексларининг морфологияси 7-расмда келтирилган. Комплекс бирикмаларнинг сирт морфологияси уларнинг микроструктураси ақиқилигини яна бир бор тасдиқлайди. Шунга қарамай, ҳар хил тузлар ва компонентларнинг ҳар хил бошланғич нисбатларида синтез қилинган комплексларнинг таркиби ва тузилишида баъзи фарқлар мавжуд.

Комплексларнинг кристалл тузилишини аниқлаш учун рентген фазали тадқиқотлар ўтказилди. Бошланғич компонентлар ва уларнинг комплекс бирикмаларининг рентген спектрлари олинди (8, 9-расм).





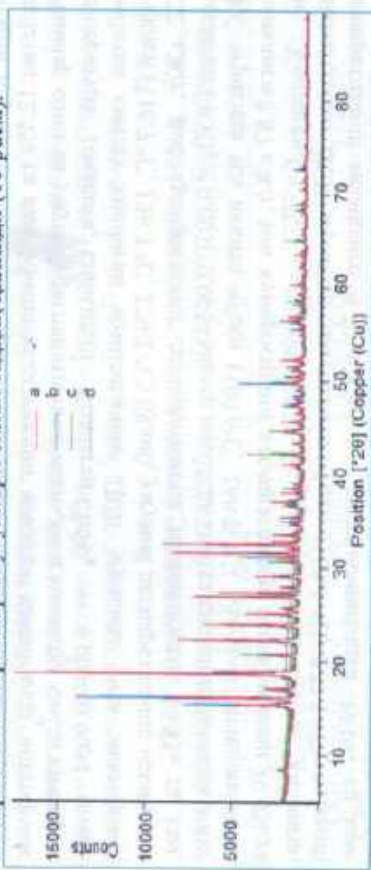
7-расм. Коллагеннинг  $\text{CoCl}_2$  (a),  $\text{FeSO}_4$  (b),  $\text{CrCl}_3$  (c),  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$  (d) билан координацион комплекслари морфологияси



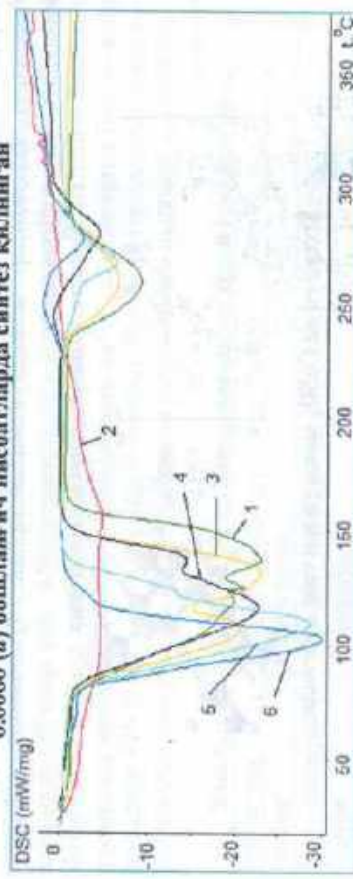
8-расм. Коллаген (a) ва  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (b) ларнинг рентген спектрлари.  
8-расмдан кўриниб турибдики, коллаген деярли аморф, мис купуриси соф кристалли моддadir. Комплекс бирикмаларнинг рентген спектрига қараганда, намуналар бошланғич моддаларнинг кенг нисбатда юқори кристалликни саклайди. Комплекстаги коллаген микдори ортиши билан кристалл фаза рефлексининг интенсивлиги бироз пасаяди. Фақат коллагеннинг микдори анча кўп бўлганда ( $\text{CuSO}_4$ : коллаген = 0.0009; 0.0068) намуна аморф моддага

айланади. Шуниси эътиборга лойиқки, барча намуналарнинг кристалл фазалари бир хил дифракция бурчакларида рефлекс намоён этади (9-расм).

Комплексларнинг термик хоссалари термограмметрия ва дифференциал сканнрловчи калориметрия усуллари билан тадқиқ қилинди (10-расм).



9-расм. Комплексларнинг рентген спектрлари:  $\text{CuSO}_4$ : коллаген (моль: моль) = 0.0072 : 0.0015 (a); 0.0030 (b); 0.0054 : 0.0036 (c); 0.0045 (c); 0.0018 : 0.0060 (d) бошланғич нисбатларида синтез қилинган



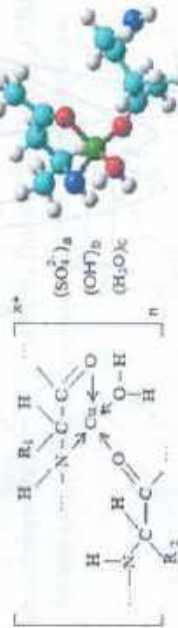
10-расм. ДСК эгрилари:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (1), коллаген (2), комплекслар, синтезда бошланғич моль нисбат  $\text{CuSO}_4$ : коллаген = 0.0072 : 0.0015 (3); 0.0054 : 0.0030 (4); 0.0036 : 0.0045 (5); 0.0018 : 0.0060 (6)

Мис купуросининг ДСК эгрисиди  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  нинг дегидратланиш босқичлари яққол кўринмоқда – пентагидрат (119.6 °C), тригидрат (125.1 °C), моногидрат (137.5 °C), сувсиз шакли (258.4 °C). Тахминин 150 °C температурагача тўрт молекула кристаллизация суви 6839 Ж/г иссиқлик ютиши билан ажралади. Кристаллизация сувининг бешинчи молекуласи юқорирак температурада (260 °C) 1541 Ж/г иссиқлик ютилиши билан ажралади. Мис купуросининг умумий дегидратланиш иссиқлиги 8.38 кЖ/г.

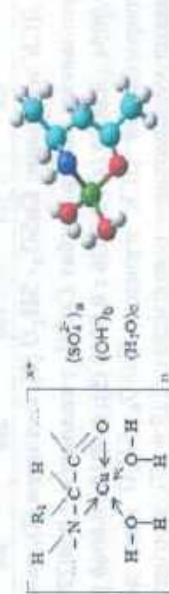
Коллагенни 400 °C гача қиздирилганда кичик эндотермик эффект билан жараёнлар содир бўлади. Бу суяқлашни ва қуйи молекуляр бирикмалар ажрალიши билан кечадиган қисман парчаланиш жараёнларидир.

Коллаген:  $\text{CuSO}_4 = 0.0015:0.0072$  мольар нисбатда синтез қилинган координацион комплекснинг ДСК эгрисидда учта эндотермик минимум аниқ кўриниш -  $108.2^\circ\text{C}$ ,  $131.5^\circ\text{C}$ ,  $259.1^\circ\text{C}$ . Бу комплекснинг дегидратланиш умумий иссиқлиги  $7.33$  кЖ/г, мис купоросининг дегидратланиш иссиқлигига нисбатан  $12.5\%$  га кам. Комплекста тузнинг микдори камайганда эндотермик чўккилар сони ва умумий дегидратланиш иссиқлиги камаяди, ҳамда кичикроқ температура соҳасига силжийди. Коллаген:  $\text{CuSO}_4 = 0.0030:0.0054$  мольар нисбатда синтез қилинган комплекснинг ДСК эгрисидда учта эндотермик чўккиси ( $116.7^\circ\text{C}$ ,  $136.7^\circ\text{C}$ ,  $279.2^\circ\text{C}$ ) бўлиб, умумий дегидратланиш иссиқлиги  $6.22$  кЖ/г, мис купоросининг дегидратланиш иссиқлигидан  $25.8\%$  га кам. Коллаген:  $\text{CuSO}_4 = 0.0030:0.0054$  мольар нисбатда синтез қилинган комплекснинг ДКС эгрисидда эса иккита чўкки ( $109.6^\circ\text{C}$ ,  $266.8^\circ\text{C}$ ), умумий дегидратланиш иссиқлиги  $5.87$  кЖ/г, мис купоросининг дегидратланиш иссиқлигидан  $30.0\%$  га кам. Коллаген:  $\text{CuSO}_4 = 0.0060:0.0018$  мольар нисбатда синтез қилинган комплекснинг ДСК эгрисидда ҳам иккита чўкки ( $103.1^\circ\text{C}$ ,  $277.3^\circ\text{C}$ ), умумий дегидратланиш иссиқлиги  $4.20$  кЖ/г, мис купоросиникидан  $49.9\%$  га кам. Коллагеннинг микдори ортаганда эндотермик чўккиларнинг кичик температурали соҳага силжиши ва дегидратланиш иссиқлигининг камайиши координацион болган сув молекулаларининг камайганигини кўрсатади. Ҳақиқатан тадқиқотлар асосида комплексларнинг тузилишини қуйидаги формулалар билан ифоделанди.

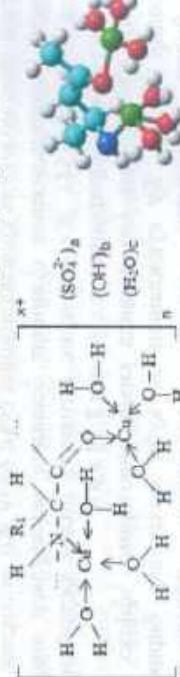
Коллагеннинг микдори мўл бўлганда:



Коллаген ва  $\text{CuSO}_4$  микдорлари тенг бўлганда:



$\text{CuSO}_4$  ning микдори мўл бўлганда:



Компонентларнинг бошланғич нисбатига қараб, комплекснинг ички ва ташқи сферасидаги мис ионлари ва сув молекулалари сони ўзгаради. Мис ионини иккита қоллаген макромолекуласининг атомлари билан координациялаш мумкин.

Комплекс бирикмаларнинг амалий қўлланилиши учун уларнинг эрувчанлиги ва ранги муҳим аҳамиятга эга. Шуниси эътиборга лойиқки, олинган кристаллар сувда эрийди, чўктирганнан кейин ва қуритилгандан кейин эритмадаги комплексларнинг ранги бошқача бўлиб чиқди (5-жадвал).

5-жадвал  
Ҳар хил шароитдаги металл комплексларнинг ранги

Металлокомплекс	Эритмада	Чўкмада	Қуритилганда
$\text{FeSO}_4 + \text{қоллаген}$	Сариқ	тўқ жигарранг	тўқ жигарранг
$\text{CoCl}_2 + \text{қоллаген}$	малина ранг	пушти	кўк
$\text{CrCl}_3 + \text{қоллаген}$	тўқ яшил	тўқ яшил	тўқ яшил
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{қоллаген}$	оч яшил	оч яшил	оч яшил
$\text{CuSO}_4 + \text{қоллаген}$	ҳаво ранг	оч кўк	оч кўк

Коллагеннинг  $\text{Cu}^{2+}$  ва  $\text{Cu}^{1+}$  билан рангли комплекслари тўқмачлик материаллари учун бўёқлар сифатида синодан ўтказилди. Аралаш толали материални бўйлаш уни тайёрлаш жараёнига алоҳида эътибор қаратиш лозим. Материал совун-сода эритмасида қайнатилди ва кейинчалик натрий гидроксиди эритмасида мерсеризацияланди. Комплексни материал толаларига бириктириш мақсадида  $125-130^\circ\text{C}$  температурада 3-5 минут давомнда термоишлов берилди. Материални тайёрлаш ва бўйаш технологик режими 6-жадвалда кўрсатилган.

6-жадвал  
Коллаген комплекс билан материалларни бўйаш технологияси

Қайнатил	Совун-содали эритмада, 2 соат
Чайиш	Совуқ сувда
Мерсеризация	18%-ли $\text{NaOH}$ эритмасида, $25^\circ\text{C}$ да, 30 минут
Чайиш	Совуқ сувда
Сиккиш	Намлик 90-100% гача
Бўйаш	Металл комплекс эритмасида, $40^\circ\text{C}$ да, 10 минут
Сиккиш	Намлик 80-90% гача
Қуритиш	Хона температурасида
Термофиксация	$125-130^\circ\text{C}$ да, 3-5 минут

Бўйашнинг раволиги бўлган намуналарнинг ташқи кўриниши тасвирлари билан, рангларнинг барқарорлиги - совун-сода эритмасида ювилгандан кейин ранг интенсивлигининг ўзгариши ва намуна вазининг йўқолиши билан баҳолиди. Пахта-полиэфир аралаш толали матоани бўйаш натижасида  $\text{pH}=9$  да рангнинг энг яхши раволигига,  $\text{pH}=7$  да рангнинг мустаҳкамлигига эришилди.

1. Коллаген ва металл тузи эритмалари ўзаро таъсирлашганда, металл-полимер координацион бирикмаси ҳосил бўлади. Этанолда чўктириб, куртилгандан сўнг коллагеннинг  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ct^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  ионлари билан кристалл комплекслари ҳосил бўлади. Бошланғич аралашмада коллаген микдори ортиши билан комплекс бирикمانинг учунчи пасаяди, коллагеннинг ортиқча микдори комплекс ҳосил қилишда қатнашмайди ва чўкмага тушади. Суўлтирилган ишқор эритмаси ёрдамида хайвон терисидан ажратиб олинган коллагеннинг металл иони билан координацион бирикмасини муваффақиятли синтез қилиш учун эритмани электролитлардан озод қилиш керак бўлади.

2. Коллагеннинг оралик металл ионлари билан комплекс бирикмалари ҳам координацион боғланишлар, ҳам металл ионлари билан карбоксилат ионлари орасидаги ионли боғланишлар натижасида ҳосил бўлади. Донор сифатида коллагеннинг кислотад ва азот атомлари, сувнинг кислотад атоми, акцептор сифатида эса металл ионлари иштирок этади.

3. Бошланғич моддалар нисбатларининг кенг диапазонида синтез қилинган комплекснинг таркиби номуносиб ўзгаради. комплекс таркибининг ўзгариш диалязони камроқ. Турли металллар, турли нисбатларда синтез қилинган комплексларнинг микроструктураси, морфологияси яқин эканлиги изоҳланди.

4. Коллаген ва коллагеннинг аяча кўп микдори билан синтез қилинган комплекс аморф моддалардир. Бошланғич моддаларнинг турли нисбатларида синтез қилинган комплекслар ( $CuSO_4$  беш мартагача ортиқча, коллаген уч мартагача ортиқча) поликристалл моддалар бўлиб чиқди. Ортиқча туз билан синтез қилинган коллаген- $CuSO_4$  комплекснинг ромбик шакли, бироз ортиқча коллаген билан синтез қилинган комплекснинг игнасимон шакли кўрсатилди.

5. Коллаген- $CuSO_4$  комплексларида коллагеннинг микдори ортиши билан координацияланган сувнинг микдори ва дегидратланиш иссиқлиги мис купоросининг дегидратланиш иссиқлигига нисбатан 50% гача камайиб боради. Фурье-ИК, СЭМ, рентгенфазавий ва ДСК таҳлиллар натижалари асосида координацион комплексларнинг молекуляр ва тузиллиш формуласи тақлиф этилди.

6. Коллагеннинг  $Ct^{3+}$  ва  $Cu^{2+}$  билан синтез қилинган рангли комплекслари пахта ва аралаш (пахта-полиэфир) толали тўқимачилик материаллари учун бўёқ сифатида тавсия этилади. Материални ишқор эритмасида мерсеризация қилиш, бўялган намуналарга  $125-130^{\circ}C$  температурада 3-5 минут давомида термолитлов бериш комплекснинг материал толалига муस्ताҳкам боғланишини таъминлайди.

САДИКОВА ДИЛДОРА БАХРАМЖАНОВНА

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ПРИРОДНЫХ  
ПОЛИМЕРОВ

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ (PhD)  
ПО ХИМИЧЕСКИМ НАУКАМ



Чирчик – 2021

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

Актуальность и востребованность темы диссертации. В мире из года в год расширяются сферы применения координационных соединений природных полимеров с ионами металлов на основе полифункциональных и своеобразных свойств комплексных соединений различных металлов с органическими соединениями. Координационные соединения природных полимеров с металлами имеют особое значение в биотехнологиях, фармацевтике, медицине, сельском хозяйстве, для извлечения ионов различных металлов из производственных сточных вод и технологических растворов, в различных сферах текстильной и химической промышленности.

В мире осуществляются широкие исследования по получению, определению свойств и областей применения комплексных соединений металлов с природными полимерами, содержащими в своем составе атомы азота, кислорода, серы. В этом отношении достигнуты положительные результаты на основе способности к образованию комплексных соединений природных белков, состоящих из остатков аминокислот, с ионами металлов, особых свойств металлосодержащих координационных комплексов полимеров, соединения в структуры с определенной геометрической формой отдельных частей с пространственным строением. Коллаген является самым распространённым белком живых тканей, уделяется особое внимание его комплексам с ионами металлов, как цветным веществам, для получения окрашенных полимерных и текстильных материалов.

В нашей Республике уделяя большое внимание осуществлению научных, технических мероприятий с целью создания инновационной полимерной продукции на основе местных реагентов, всестороннему развитию текстильной и химической отраслей экономики, достигаются определенные результаты. Важные задачи по освоению принципиально новых видов продукции и технологий, обеспечение конкурентоспособности национальных товаров на внутреннем и внешнем рынке указаны в стратегии Действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан<sup>2</sup>. В этой связи особую значимость приобретает разработка методов получения комплексов металлов природных полимеров, определение состава, структуры, физико-химических свойств полученных соединений и их использование при крашении текстильных материалов.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в указах Президента Республики Узбекистан УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан на 2017-2021 годы», УП-5544 от 21 сентября 2018 года «Об утверждении Стратегии инновационного развития Республики Узбекистан на 2019-2021 годы», постановлении Президента Республики Узбекистан ПП-4805 от 12 августа 2020 года «О мерах по повышению качества непрерывного образования и

<sup>2</sup> Указ Президента Республики Узбекистан УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О стратегии действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан».

Тема диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером В2019-2-PhD/K195.

Диссертация выполнена в Ташкентском институте текстильной и легкой промышленности. Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-сайте Научного совета ([www.science.uzbekistan.gov.uz](http://www.science.uzbekistan.gov.uz)) информационно-образовательном портале «ZiyouNET» ([www.ziyounet.uz](http://www.ziyounet.uz)).

Научный руководитель:

**Рафиков Адам Салимович**  
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

**Кульшики Валентин Олегович**  
доктор химических наук, профессор  
**Бекчанов Давромбек Жуманазарович**  
доктор химических наук, доцент

Ведущая организация:

**Ташкентский химико-технологический институт**

Защита диссертации состоялась **24** **01** 2021 года в **16** часов на заседании Научного совета ДС.03.30.09.2020 К.82.02 при Чирчикском государственном педагогическом институте Ташкентской области (Адрес: 111720, Ташкентская область, г.Чирчик, ул.Амир Темура, 104. Тел.:(0370) 716-68-05; факс:(0370) 716-68-11; e-mail: [tschbpi\\_k.kengra@tdpmail.uz](mailto:tschbpi_k.kengra@tdpmail.uz)).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Чирчикского государственного педагогического института Ташкентской области (Адрес: 111720, Ташкентская область, с.Чирчик, ул. Амир Темура, 104. Тел. (0370) 716-68-05; факс (0370) 716-68-11 (зарегистрирована за № **61**)).

Автореферат диссертации размещен в **13** **01** 2021 года

(режистр протокола регистрации № **8** от **13** **01** 2021 года).



**З.Зиёдуллоев**  
доктор философии, доктор наук, доцент  
президент Научного совета по текстильной промышленности, д.т.н., доцент  
**Г.Мухамедиев**  
доктор философии, доктор наук (PhD)  
Президент Научного семинара при научном центре по текстильной промышленности, д.т.н., профессор

результативности науки по направлениям химия и биология», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

**Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологической республики.** Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологической республики – VII «Химия, Химические технологии и нанотехнологии».

**Степень изученности проблемы.** Получению и исследованию свойств новых координационных комплексов полимеров посвящены научные исследования зарубежных учёных Tang S.-Y., M. Jeżowska-Bojczuk, Sipi G., Akhrami F.A., Garcia-Teran J.P., Sogerson A.E., Ergozin E.E. и др. Исследования координационных комплексов проводили Tang K., Proskor D.J., Тихонова Ю.В., Yanping Han, Zhao X., Zhang J., Sahiner M. и др.

В нашей Республике проведением исследований в области координационных комплексов полимеров с металлами занимались в научных школах академиков М.А. Аскарова, С.Ш. Рашидовой, А.Т. Джалилова, профессора У.Н. Мусаев, Т.М. Бабаев, М.Г. Мухамедиев, Ш.Г. Гафурова и другие учёные. Исследования этих учёных направлены на анализ строения и свойств координационных соединений, применения таких соединений в качестве ионообменных сорбентов и биологически активных препаратов.

Между тем, исследуя координационные комплексы полимеров с металлами в качестве матрицы для лекарственных средств, сорбентов различных ионов, катализаторов или ингибиторов химических процессов, не достаточно внимание уделяется возможности использования в качестве красителей.

**Связь диссертации с научно-исследовательскими работами высшего образовательного учреждения, где выполнена диссертация.** Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ фундаментальных и прикладных проектов Ташкентского института текстильной и легкой промышленности по темам ОI-Ф-7-16 «Получение, свойства и применение термоластопластов и слоистых материалов с использованием местных сырьевых ресурсов» (2017-2020 гг.) и А-12-9 «Получение волоконистых материалов на основе натуральных и синтетических привитых сополимеров» (2015-2017 гг.).

**Целью исследования** является синтез, определение свойств и применение в текстильных материалах металлокомплексов природного полимера – коллагена.

**Задачи исследования:**  
исследование условий образования координационных комплексов коллагена с ионами  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ;  
определение состава и строения металлокомплексов коллагена,  
исследование физико-химических свойств металлокомплексов коллагена в зависимости от природы иона и соотношения исходных компонентов;  
проведение микроскопических, дифференциально-термических, рентгенофазовых исследований комплексов соединений.

определение возможности применения металлокомплексов коллагена для крашения текстильных материалов.

**Объектом исследования** являются растворы коллагена, солей  $FeSO_4$ ,  $CoCl_2$ ,  $CrCl_3$ ,  $Ni(NO_3)_2$ ,  $CuSO_4$ , координационные соединения на их основе, хлопковые и хлопко-полиэфирные текстильные материалы.

**Предметом исследования** являются условия получения, состав, строение, микроструктура и свойства комплексов коллагена с ионами металлов.

**Методы исследования.** В диссертации использованы методы синтеза, физико-химических исследований, ИК-Фурье спектроскопии, рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, дифференциально-сканирующей калориметрии.

**Научная новизна исследования** заключается в следующем:

выявлены условия образования, микроструктура, морфология и химическая формула координационных комплексов коллагена с ионами металлов  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ;

доказано образование координационных и ионных связей между макромолекулой коллагена и ионом металла, участие в координационном взаимодействии молекул воды;

обнаружено не адекватное изменение состава комплексов с изменением исходного молярного соотношения коллаген :  $CuSO_4$ , изменение состава комплекса от 1:2 до 2:1 в широком диапазоне концентраций;

установлена поликристаллическая структура комплексов коллагена с ионами переходных металлов.

**Практические результаты исследования** заключаются в следующем:  
определены режимы синтеза кристаллических комплексов коллагена с ионами переходных металлов из раствора;

определены физико-химические свойства металлокомплексов коллагена в зависимости от природы иона и исходного соотношения компонентов;

выявлена возможность интенсивного и устойчивого крашения текстильных материалов из хлопка и смеси хлопка с полиэфиром комплексами коллаген :  $CuSO_4$  и коллаген :  $CrCl_3$ , предложены режимы крашения.

**Достоверность результатов исследования** обоснована соответствием полученных результатов теории строения координационных соединений, их воспроизводимостью, результатами физико-химических, спектроскопических, микроскопических, термических, рентгенофазовых анализов.

**Научная и практическая значимость результатов исследования.**  
Научная значимость результатов исследования заключается в установлении координационного и ионного взаимодействия между пептидной и аминокислотной группой коллагена с ионами переходных металлов; определении состава, химического и геометрического строения, кристаллической структуры синтезированных полимерных комплексных соединений.

**Практическая значимость результатов исследования** заключается в определении способа синтеза растворимых в воде, цветных металлокомплексов коллагена, физико-химических свойств комплекса, указании возможностей

применения комплексов коллагена с  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{CrCl}_3$  для крашения текстильных материалов.

**Внедрение результатов исследования** На основе полученных результатов по получению и исследованию свойств металлокомплексов коллагена:

композиция на основе металлокомплекса коллагена для крашения хлопковых текстильных материалов внедрена в практику предприятия ООО «Рузатжон ота» (справка Ассоциации «O'ZTO QIMACHILIKSANOAT» №04/13-2573 от 06 сентября 2021 года). В результате достигнуто устойчивое крашение хлопковых тканей;

композиция на основе комплекса коллагена с ионами  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  для крашения смешанных текстильных материалов внедрена в практику предприятия ООО «Урганч Бахмал» (справка Ассоциации «O'ZTO QIMACHILIKSANOAT» №04/13-2573 от 06 сентября 2021 года). В результате появилась возможность устойчивого крашения хлопчатобумажных тканей с использованием синтезированной композиции;

**Апробация результатов исследования.** Результаты данного исследования были обсуждены на 4 международных и 10 республиканских научно-практических конференциях.

**Опубликованность результатов исследования.** По теме диссертации опубликовано всего 20 научных работ. Из них 6 научных статей, в том числе 3 в республиканских и 3 в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов диссертаций доктора философии (PhD).

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка использованной литературы, приложения. Объем диссертации составляет 108 страниц.

#### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

**Во введении** обосновывается актуальность и востребованность проведенного исследования, цель и задачи исследования, характеризуются объект и предмет, показано соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий республики, излагаются научная новизна и практические результаты исследования, раскрываются научная и практическая значимость полученных результатов, внедрение в практику результатов исследования, сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации «Аналитический обзор получения, свойств и применения металлокомплексов полимеров» приведена оценка научных исследований и результаты анализов по источникам опубликованных работ, связанных с темой диссертации. Анализированы исследования по синтезу, свойствам и применению координационных комплексов полимеров и металлов.

Во второй главе диссертации «Материалы и методики получения, исследования свойств металлокомплексов коллагена» приведены

характеристики объектов исследования, методы получения комплексов коллагена с металлами с использованием водных растворов. Для получения комплексов коллагена с ионами переходных металлов приготовили растворы солей  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$  или  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{MgSO}_4$  в 10%-ый раствор коллагена. Взаимодействие осуществили смешиванием растворов в различных соотношениях в конической колбе при комнатной температуре. Через час после смешивания смесь выливали в разные растворители с целью осаждения комплексных соединений. Наиболее подходящим осадителем оказался этанол. Осажденные в этаноле металлополимерные комплексные соли высушили в сушильном шкафу при температуре 60 °C до постоянной массы. В этой главе также изложены методы исследования физико-химических свойств металлокомплексов коллагена.

В третьей главе «Состав, строение, свойства и применение металлокомплексов коллагена» обсуждены результаты исследования условий реакции синтеза металлокомплексов коллагена, определения состава, пространственного и фазового строения, физико-химических свойств, областей применения полученных комплексных соединений. Для получения раствора отходы сырой кожи подвергают набуханию в 2-3%-ном растворе щелочи в течение 12-24 часов, затем смесь перемешивают, подогревая до температуры 50°C. После полного растворения кусочков кожи смесь просеивают, и нейтрализуют раствором уксусной кислоты. В полученном коллоидном растворе содержатся и побочные вещества, в основном ацетат натрия.

Предварительные опыты проведены с раствором коллагена без очистки, в том виде как он был получен. Исследовано взаимодействие раствора коллагена с растворами солей  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ . Определена зависимость выхода комплекса от природы иона (табл. 1).

Таблица 1  
Выход комплексов коллагена с ионами различных металлов

Соль	Масса коллагена и электролитов, г		Металлокомплекс	
	Масса иона металла, г	0,2	Масса, г	Выход, %
$\text{FeSO}_4$	0,15	0,2	0,06	17,1
$\text{CoCl}_2$	0,15	0,2	0,08	22,9
$\text{CrCl}_3$	0,13	0,2	0,08	24,2
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	0,13	0,2	0,07	21,2

Комплексные соединения переходных металлов – железа, кобальта, хрома и никеля выделены с наибольшими выходами (17-24%). Видимо, электролиты, содержащиеся в растворе коллагена, приводят к уменьшению выхода комплексного соединения. Ионы  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  находятся в одном периоде периодической таблицы химических элементов, атомная масса, радиусы ионов близки, координационные числа также одинаковы. Отсюда близкие выходы комплексных соединений этих ионов, хотя цвет и кристаллическое строение комплексов отличаются.

Присутствие ионов в растворе может препятствовать протеканию основной реакции комплексобразования. Для проведения химических

реакций, в том числе для синтеза комплекса ионов металла с белковыми макромолекулами, следует освободить раствор коллагена от электролитов. С этой целью мы проводили диализ раствора коллагена, сменяя воду в диализаторе каждые два часа. Степень диализа контролировали по удельной электропроводности раствора и массовой доле сухого остатка.

Синтезированы координационные комплексы диализованного коллагена с  $\text{CuSO}_4$  при разных исходных соотношениях (табл. 2).

Таблица 2  
Исходные соотношения компонентов и выход комплексного соединения

$\text{CuSO}_4$		Коллаген		Комплекс	
раствор, г	г	раствор, г	г	г	%
8	1.152	0.0072	0.12	0.0015	1.5227
6	0.864	0.0054	0.24	0.0030	1.2399
4	0.576	0.0036	0.36	0.0045	0.9106
2	0.288	0.0018	0.48	0.006	0.6669
1	0.144	0.0009	0.54	0.0068	0.5167

Как видно из данных таблицы с увеличением массовой доли  $\text{CuSO}_4$  возрастает выход комплекса. Причем, при массовом соотношении растворов  $\text{CuSO}_4$  : коллаген = 8.2 и 6.4, масса комплекса больше, чем сумма масс соли и коллагена. Это свидетельствует о том, что некоторая часть воды связывается в комплекс посредством координационной связи. С целью выяснения наличия взаимодействия коллагена с ионом металла проведены Фурье-ИК спектроскопические исследования коллагена и его металлокомплексов.

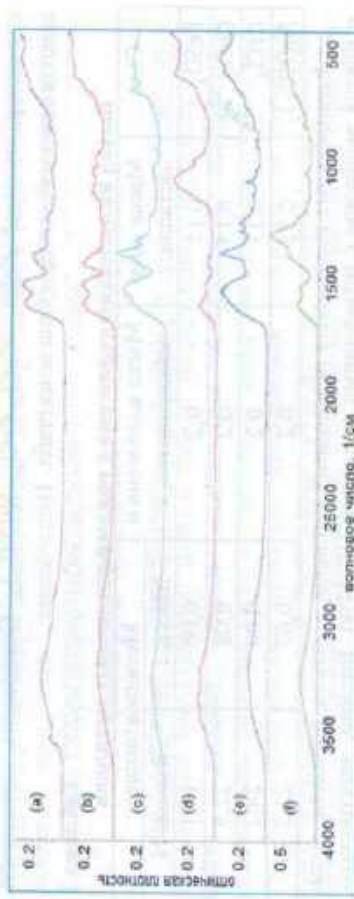


Рис. 1. Фурье-ИК спектры коллагена (а) и его комплексов с  $\text{Co}^{2+}$  (б),  $\text{Cr}^{3+}$  (с),  $\text{Cu}^{2+}$  (д),  $\text{Fe}^{3+}$  (е) и  $\text{Ni}^{2+}$  (ф)

В Фурье-ИК спектре коллагена обнаружены полосы поглощения валентных колебаний ассоциированных NH и OH групп в области 3224  $\text{cm}^{-1}$ , деформационных колебаний NH при 1558  $\text{cm}^{-1}$  (полоса амид II) и при 1396  $\text{cm}^{-1}$  (полоса амид III). Полосы поглощения при 1296 и 1259  $\text{cm}^{-1}$  тоже относятся к  $\nu_{\text{NH}}$ , обусловленных взаимодействием с  $\nu_{\text{CO}}$ .

В Фурье-ИК спектрах комплексов коллагена также имеются полосы поглощений деформационных и валентных колебаний связей NH, OH и CO групп, но они смещены по сравнению с полосами самого коллагена. Полоса поглощения валентных колебаний ассоциированных NH и OH групп коллагена в области 3274  $\text{cm}^{-1}$ , в комплексах смещается в низкочастотную область (табл. 3).

Сдвиг полосы поглощения в низкочастотную область, предполагает координацию соединения через атомы азота и кислорода. Наблюдаемые изменения свидетельствуют об участии в координационном взаимодействии ионов меди, атомов кислорода и азота коллагена, кислорода воды.

Таблица 3  
Зависимость смещения полосы поглощения валентных колебаний NH и OH групп в комплексах от исходного соотношения компонентов

Коллаген, волновое число, $\text{cm}^{-1}$	$\text{CuSO}_4$ , волновое число, $\text{cm}^{-1}$	Комплекс		Волновое число, $\text{cm}^{-1}$
		Коллаген, моль	$\text{CuSO}_4$ , моль	
3274	3112	0.0068	0.0009	3264
		0.0060	0.0018	3183
		0.0045	0.0036	3165
		0.0030	0.0054	3120
		0.0015	0.0072	3116

Во всех комплексных соединениях имеется новая полоса поглощения 1614-1621  $\text{cm}^{-1}$ , которая, по-видимому, относится к валентным колебаниям иона  $-\text{CO}_2^-$ . Катнон металла связывается с коллагеном не только посредством координационных связей, но и ионной связью с карбоксильными группами гидризованного полипептида.

Результаты элементного анализа по данным энергодисперсионных спектров дополнить сведения о составе комплексного соединения (рис. 2).

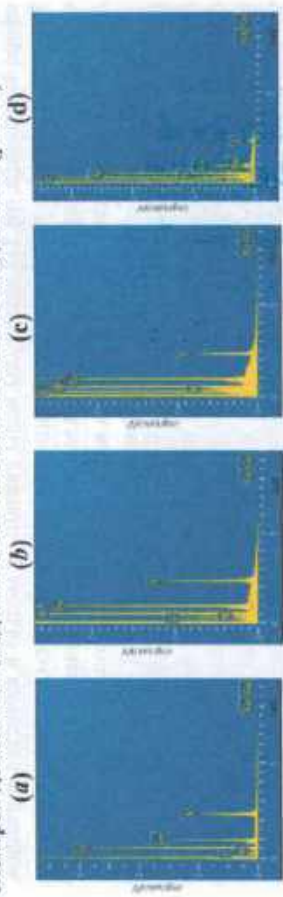


Рис. 2. Элементный состав комплексов, синтезированных при исходных молярных соотношениях коллаген:  $\text{CuSO}_4$ :

а) 0.0015 : 0.0072; б) 0.0030 : 0.0054; в) 0.0045:0.0036; д) 0.006 : 0.0018

Исходя из аминокислотного состава коллагена, в его макромолекуле на 1 атом азота приходится примерно 2,85 атомов углерода и 1,09 атомов кислорода. На основании результатов элементного анализа определены

соотношения числа атомов в комплексах и эмпирическая формула комплекса (табл. 4).

Таблица 4  
Соотношение числа атомов и эмпирическая формула комплексов, синтезированных при различных исходных соотношениях

Исходное соотношение $\text{CuSO}_4$ :коллаген (моль:моль)	Соотношение числа атомов в комплексе, C : N : O : S : Cu	Эмпирическая формула комплекса
0.0009:0.0068	3.14 : 1 : 1.95 : 0.08 : 0.13	$(\text{C}_{3.14}\text{H}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{S}_{0.08}\text{Cu}_{0.13})_n$
0.0018:0.0060	3.23 : 1 : 2.12 : 0.09 : 0.15	$(\text{C}_{3.23}\text{H}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{S}_{0.09}\text{Cu}_{0.15})_n$
0.0036:0.0045	3.39 : 1 : 2.81 : 0.13 : 0.26	$(\text{C}_{3.4}\text{H}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{S}_{0.13}\text{Cu}_{0.26})_n$
0.0054:0.0030	3.48 : 1 : 5.92 : 0.37 : 0.92	$(\text{C}_{3.5}\text{H}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{S}_{0.37}\text{Cu}_{0.92})_n$
0.0072:0.0015	3.69 : 1 : 11.41 : 0.85 : 2.35	$(\text{C}_{3.7}\text{H}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{S}_{0.85}\text{Cu}_{2.4})_n$

В комплексах  $\text{CuSO}_4$ :коллаген с увеличением количества соли увеличивается количество координированных ионов меди в комплексе. Факт того, что в составе комплекса содержится сера, свидетельствует о том, что сульфат ионы связаны с комплексным ионом посредством ионных связей.

В комплексах на один ион меди (II) приходится 0.4-0.6 атомов серы и 5.0-6.7 атомов кислорода (в сульфате меди (II) на один ион меди приходится один атом серы и четыре атома кислорода). Тогда только половина от начального количества сульфат ионов оказывается в сфере анионов комплекса. Остальное количество анионов, видимо, составляют гидроксо- или карбоксатионы, которые образуются в результате частичного гидролиза коллагена при его выделении из шкуры. С учетом кислорода коллагена и сульфат иона на каждый ион меди остается 2-3 атома кислорода, значит 2-3 молекулы воды. Если предположить по аналогии с медным купоросом, одна молекула воды находится во внешней сфере комплекса, то 1-2 молекулы воды связаны с медью в качестве лигандов. Координационное число меди в комплексе равно четырем, о чем свидетельствует геометрическая форма кристаллов комплекса. В качестве остальных 2-3 лигандов комплекса выступают атомы азота и кислорода коллагена.

В широком диапазоне соотношений исходных веществ состав синтезированного комплекса изменяется не адекватно, диапазон изменения состава комплексного соединения не широкий. Поэтому выход комплексного соединения значительно изменяется в зависимости от исходного соотношения компонентов. При большом избытке коллагена некоторое количество не участвует в комплексобразовании, выпадает в осадок, выход комплекса самый маленький. При избытке сульфата меди (II) выход комплексного соединения оказался почти количественным.

С изменением соотношения количества компонентов в начальной смеси наблюдается незначительное изменение количества атомов углерода. При этом сохраняется общая тенденция: с увеличением количества сульфата меди (II) массовая доля углерода в комплексе существенно уменьшается (от 40 до 15%), но число атомов соответствующего одному атому азота незначительно увеличивается (от 3.1 до 3.9 атомов). Число и характер координационных

связей комплексобразователя, т.е. иона меди, не изменяется с изменением исходного соотношения веществ. Но с увеличением количества сульфата меди (II) увеличивается массовая доля ионов меди в комплексе за счет уменьшения количества аминкислотных остатков коллагена, участвующих в комплексобразовании. В целом состав и микроструктура комплекса «толмер-металл» изменяется, что приводит к изменению геометрической формы формируемых кристаллов (рис. 3).



Рис. 3. Фотоизображения кристаллов комплексного соединения, синтезированного при исходном соотношении  $\text{CuSO}_4$ :коллаген (моль:моль) = 0.0072:0.0015 (а); 0.0018:0.0060 (б).

Как видно из рисунка 3 комплекс, синтезированный при избытке сульфата меди (II), имеет строго ромбическую форму. Комплекс, синтезированный при избытке коллагена, имеет игольчатую форму. Причем, медленное испарение отфильтрованного раствора комплекса при комнатной температуре, позволяет получить четкий монокристалл ромбической формы. Несмотря на то, что акцептором комплекса является вещество полимерной природы, удалось формировать чистый кристалл с координационным числом меди 4. В этой связи, исследование морфологии комплексных соединений методом СЭМ представляет определенный интерес. Были анализированы СЭМ-изображения  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , коллагена и их комплексов, синтезированных при различных исходных соотношениях (рис. 4-6).



Рис. 4. СЭМ-изображение кристаллов  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Как видно из рисунка 4 кристаллы медного купороса имеют плотную структуру, уровень шероховатости поверхности составляет единицы микрон. На поверхности имеются прерывистые микротрещины, углубления.



Морфология поверхности отдельных кристаллов формируется в процессе испарения воды и образования пентагидрата сульфата меди (II).

По морфологии поверхности коллаген напоминает аморфное тело с большей шероховатостью, чем поверхность медного купороса. На поверхности можно заметить очень тонкую сеточную линий, видимо, обусловленные наличием микротрещин (рис. 5).

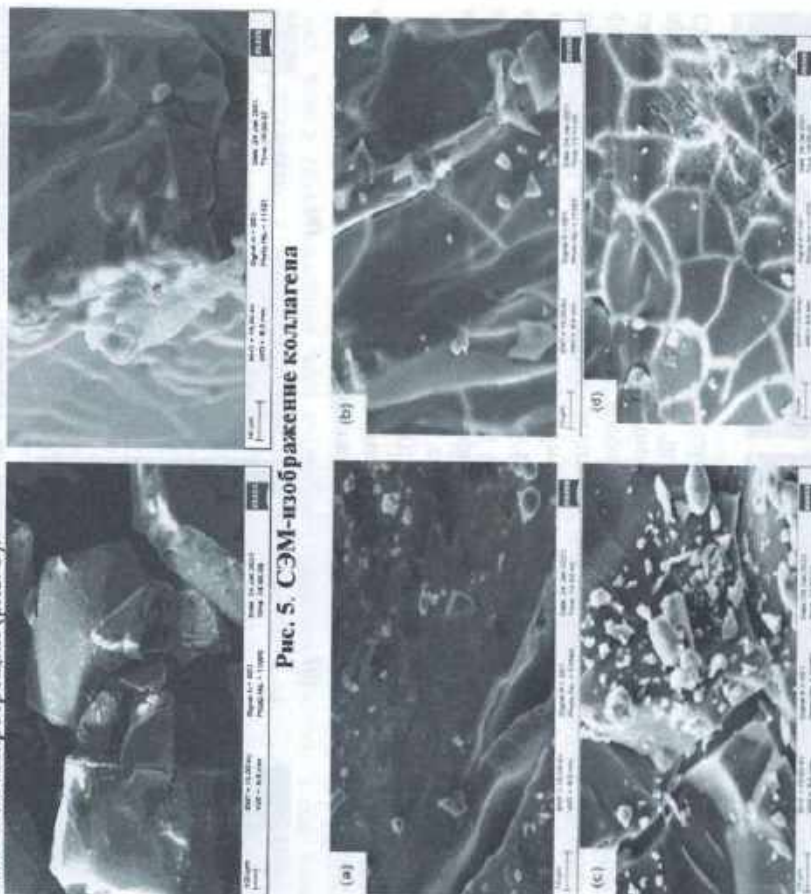


Рис. 5. СЭМ-изображение коллагена



Рис. 6. СЭМ изображения кристаллов комплекса.

$\text{CuSO}_4$  : коллаген (моль : моль)  
 (a) – 0.0072 : 0.0015  
 (b) – 0.00054 : 0.0030  
 (c) – 0.0036 : 0.0045  
 (d) – 0.0018 : 0.0060  
 (e) – 0.0009 : 0.0068

Как видно из рисунка 4 кристаллы медного купороса имеют плотную структуру, уровень шероховатости поверхности составляет единицы микрон. На поверхности имеются прерывистые микротрещины, углубления. Морфология поверхности отдельных кристаллов формируется в процессе испарения воды и образования пентагидрата сульфата меди (II).

По морфологии поверхности коллаген напоминает аморфное тело с большей шероховатостью, чем поверхность медного купороса. На поверхности можно заметить очень тонкую сеточную линий, видимо, обусловленные наличием микротрещин (рис. 5). Кристаллы комплексных соединений имеют более отчетливую форму с более заметными микротрещинами (рис. 6).

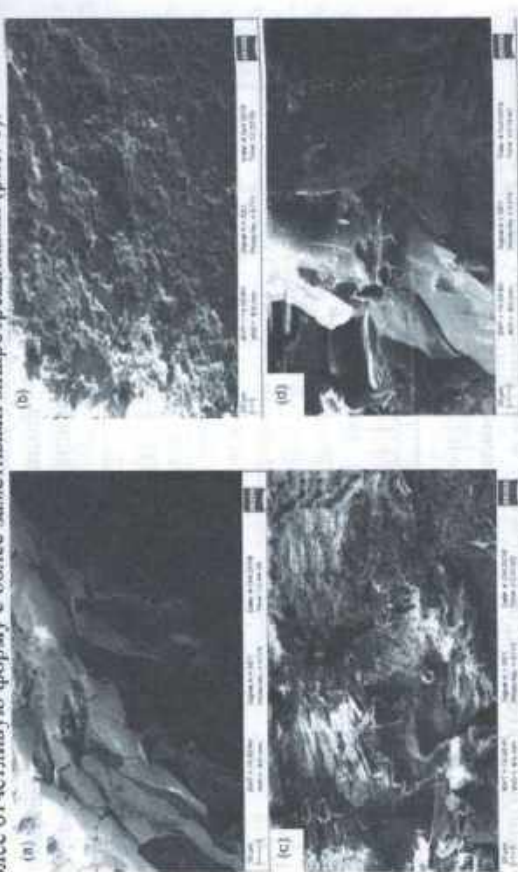


Рис. 7. Морфология координационных комплексов коллагена с  $\text{CoCl}_2$  (a),  $\text{FeSO}_4$  (b),  $\text{CrCl}_3$  (c),  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$  (d)

Для выяснения кристаллической структуры комплексов проведены рентенофазовые исследования. Были сняты рентгеновские спектры исходных компонентов и их комплексных соединений (рис. 8, 9).



Рис. 8. Рентгеновский спектр коллагена (a) и  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (b)

Как видно из рисунка 8 коллаген является почти аморфным,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  чисто кристаллическим веществом.

Судя по рентгеновским спектрам комплексных соединений, в широком диапазоне соотношений исходных веществ образцы сохраняют высокую кристалличность. С увеличением количества коллагена в комплексе интенсивность рефлекса кристаллических фаз значительно уменьшается. Лишь при значительном избытке коллагена (при соотношении  $\text{CuSO}_4$  : коллаген = 0.0009 : 0.0068) образец превращается в аморфное вещество. Примечательным является то, что кристаллические фазы всех образцов проявляют рефлексы при одинаковых углах дифракции (рис. 9).

Термические свойства комплексов исследованы методами термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (рис 10).

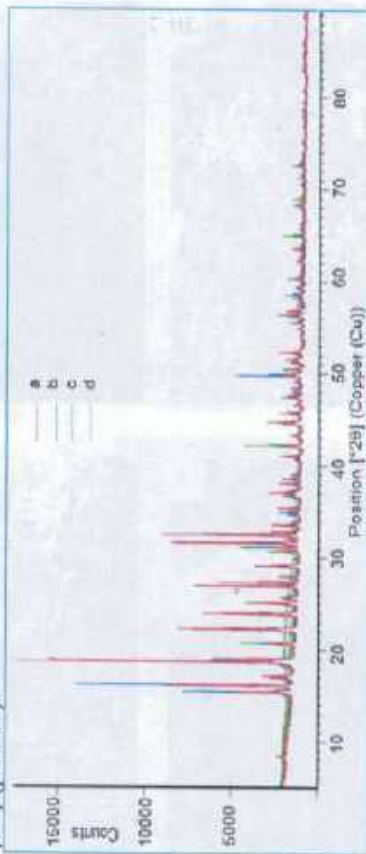


Рис. 9. Рентгеновские спектры комплексов, синтезированных исходных соотношениях  $\text{CuSO}_4$  : коллаген (моль : моль) = 0.0072 : 0.0015 (а); 0.0054 : 0.0030 (б); 0.0036 : 0.0045 (с); 0.0018 : 0.0060 (д).

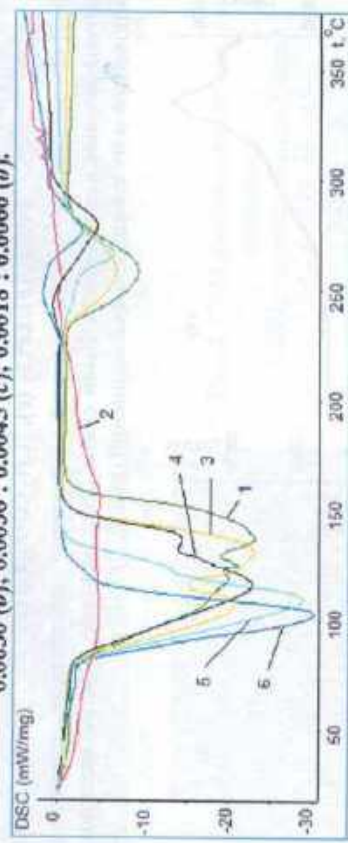


Рис. 10. Кривые ДСК  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (1), коллагена (2), комплексов, синтезированных при исходном молярном соотношении  $\text{CuSO}_4$  : коллаген = 0.0072:0.0015 (3); 0.0054:0.0030 (4); 0.0036:0.0045 (5); 0.0018:0.0060 (6)

На кривой ДСК медного купороса хорошо видны этапы дегидратации  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  - пентагидрат (119.6°C), тригидрат (125.1°C), моногидрат (137.5°C), безводная форма (258.4°C). Примерно до температуры 150°C происходит отщепление четырех молекул кристаллизационной воды с поглощением 6839 Дж/г теплоты. Отщепление пятой молекулы кристаллизационной воды происходит при более высокой температуре (260°C) с поглощением 1541 Дж теплоты на 1 г кристаллогидрата. В целом теплота дегидратации медного купороса составляет 8,38 кДж/г.

При нагревании коллагена до 400°C происходят процессы с значительным эндотермическим эффектом. Это процессы плавления и частичного разложения полимера с выделением низкомолекулярных веществ. На кривой ДСК координационного комплекса, синтезированного при исходном молярном соотношении коллаген :  $\text{CuSO}_4$  = 0.0015 : 0.0072 отчетливо видно три эндотермических минимума - 108.2°C, 131.5°C, 259.1°C. Общая теплота дегидратации этого комплекса составляет 7.33 кДж/г, что на 12.5% меньше, чем теплота дегидратации медного купороса. При уменьшении количества соли в составе комплекса уменьшается число эндотермических пиков и общая теплота дегидратации, а также пики смещаются в низкотемпературную область. На кривой ДСК комплекса, синтезированного при исходном молярном соотношении коллаген :  $\text{CuSO}_4$  = 0.0030 : 0.0054 имеется три пика (116.7°C, 136.7°C, 279.2°C) с общей теплотой дегидратации 6.22 кДж/г, что на 25.8% меньше, чем теплота дегидратации медного купороса. На кривой ДСК комплекса, синтезированного при исходном молярном соотношении коллаген :  $\text{CuSO}_4$  = 0.0030 : 0.0054 имеется два пика (109.6°C, 266.8°C) с общей теплотой дегидратации 5.87 кДж/г, что на 30.0% меньше, чем теплота дегидратации медного купороса. На кривой ДСК координационного комплекса, синтезированного при исходном молярном соотношении коллаген :  $\text{CuSO}_4$  = 0.0060 : 0.0018 имеется два пика (103.1°C, 277.3°C) с общей теплотой дегидратации 4.20 кДж/г, что на 49.9% меньше, чем теплота дегидратации медного купороса. Смещение эндотермических пиков в низкотемпературную область при увеличении количества коллагена и уменьшение теплоты дегидратации при этом указывает на уменьшение координационно связанных молекул воды.

На основании проведенных исследований строения комплексов можно представить следующими формулами.

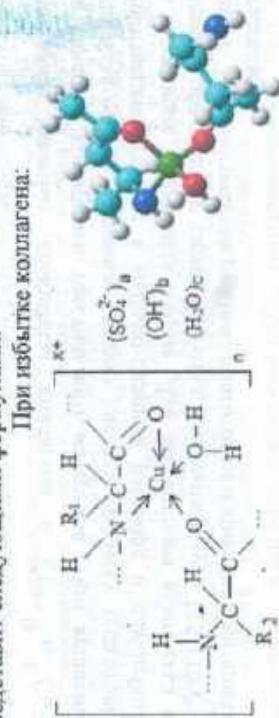


Таблица 6

Технология крашения материала комплексом коллагена

Отварка	В мыльно-содовом растворе, 2 часа
Промывка	В холодной воде
Мерсеризация	18%-ный раствор NaOH, при 25°C, 30 минут
Промывка	В холодной воде
Отжим	До 90-100% влаги
Крашение	В растворе металлокомплекса, при 40°C, 10 минут
Отжим	До 80-90% влаги
Сушка	При комнатной температуре
Термофиксация	При 125-130°C, 5 минут.

Равномерность окрашивания оценивали по изображениям внешнего вида крашеных образцов, устойчивость окраски — по изменению интенсивности цвета и потери массы образца после промывки в мыльно-содовом растворе. В результате крашения смесевой ткани хлопок-полиэфир, наилучшая равномерность окраски была достигнута при pH = 9, а прочность окраски при pH = 7.

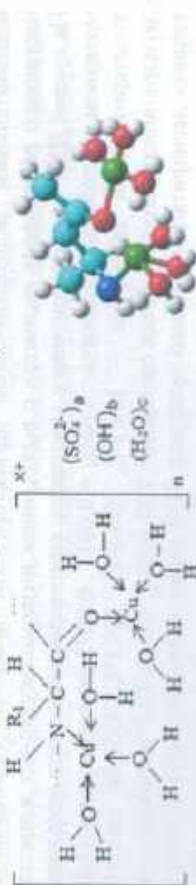
### ВЫВОДЫ

1. При взаимодействии растворов коллагена и соли металла образуется металлополимерное координационное соединение. После осаждения в этаноле и высушивания образуются кристаллические комплексы коллагена с ионами  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ . Выход комплексного соединения уменьшается с увеличением количества коллагена в исходной смеси, избыточное количество коллагена не участвует в комплексобразовании и выпадает в осадок. Для успешного проведения синтеза координационного соединения иона металла с коллагеном, выделенного из шкуры животного разбавленным раствором щелочи, следует освободить раствор от электролитов.
2. Комплексные соединения коллагена с ионами переходных металлов образуются как за счет координационных связей, так и за счет ионных связей между ионом металла и карбоксилат ионом. В образовании донорно-акцепторных связей участвуют атомы хлорода, азота коллагена и хлорода воды в качестве донора, ион металла в качестве акцептора.
3. В широком диапазоне соотношений исходных веществ состав синтезированного комплекса изменяется не адекватно: диапазон изменения состава комплекса меньше. Показана близость микроструктуры и морфологии комплексов, синтезированных из разных металлов, при разных соотношениях коллагена, являются аморфными веществами. Комплексы, синтезированные в широком диапазоне соотношений исходных веществ (избыток  $CuSO_4$  до пяти раз, избыток коллагена до трех раз), оказались поликристаллическими веществами. Кристалл коллаген- $CuSO_4$ , синтезированный при избытке соли

При равном количестве коллагена и  $CuSO_4$



При избытке  $CuSO_4$



В зависимости от исходного соотношения компонентов изменяется число ионов меди, молекул воды во внутренней и внешней сфере комплекса. Возможно координация иона меди с атомами двух макромолекул коллагена.

Для практического применения комплексных соединений значение имеет их растворимость и цвет. Полученные кристаллы растворяются в воде, цвет комплексов в растворе, после осаждения и после высушивания оказался различным (табл. 5).

Таблица 5

Цвет металлокомплексов при различных состояниях

Металлокомплекс	В растворе	В осадке	После высушивания
$FeSO_4$ -коллаген	желтый	темно-коричневый	темно-коричневый
$CoCl_2$ -коллаген	малиновый	розовый	синий
$CrCl_3$ -коллаген	темно-зеленый	темно-зеленый	темно-зеленый
$Ni(NO_3)_2$ -коллаген	светло-зеленый	светло-зеленый	светло-зеленый
$CuSO_4$ -коллаген	голубой	светло-синий	светло-синий

Синтезированные цветные комплексы коллагена с  $Cr^{3+}$  и  $Cu^{2+}$  опробованы в качестве красителей текстильного материала. При крашении смесового материала особое внимание следует уделять процессу подготовки материала. Произведена отварка в мыльно-содовом растворе и дальнейшая мерсеризация в растворе гидроксида натрия. Для закрепления комплекса на волокнах материала произведена термообработка при температуре 125-130°C, в течение 3-5 минут. Технологические режимы подготовки и крашения материала приведены в таблице 6.

имеет ромбическую форму, при небольшом избытке коллагена — игольчатую форму.

5. В комплексах коллаген- $\text{CuSO}_4$  с увеличением количества коллагена уменьшается количество координированной воды и тепло гидратации до 50% по сравнению с тепловой гидратацией медного купороса. На основании анализов результатов Фурье-ИК, энергодисперсионного спектра, рентгенофазового и ДСК предложены молекулярные и структурные формулы комплексов.

6. Синтезированные цветные комплексы коллагена с  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{2+}$  рекомендованы в качестве красителей хлопкового и смешанного (хлопок-полиэфир) текстильного материала. Мерсеризация материала в растворе щелочи, проведение термообработки окрашенных образцов при температуре 125-130°C, в течение 3-5 минут способствует закреплению комплекса на волокнах материала.

ВВЕДЕНИЕ

1. Актуальность темы исследования

2. Цель и задачи исследования

3. Методика исследования

4. Результаты исследования

5. Заключение

6. Список литературы

7. Библиографический список

8. Приложение

9. Заключение

10. Заключение

11. Заключение

12. Заключение

SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARD OF SCIENTIFIC DEGREES  
DS#03/30.09.2020.K.82.02 AT THE CHIRCHIK STATE PEDAGOGICAL  
INSTITUTE OF TASHKENT REGION

TASHKENT INSTITUTE OF TEXTILE AND LIGHT INDUSTRY

SADIKOVA DILDORA

PRODUCTION AND PROPERTIES OF METAL COMPLEXES OF  
NATURAL POLYMERS

02.00.06 - High molecular weight compounds

ABSTRACT OF THE DISSERTATION OF THE DOCTOR OF PHILOSOPHY (PhD)  
CHEMICAL SCIENCE



Chirchik -2021

Doctor of Philosophy in chemistry (PhD) dissertation topic registered in the Higher Attestation Commission under the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan under the number B2019.2.Phd/K195.

The dissertation was completed at the Tashkent Institute of Textile and Light Industry.  
The abstract of the thesis in three languages (Uzbek, Russian, English (summary)) is posted on the website of the Scientific Council ([www.espi.uz](http://www.espi.uz), [imiy-kengash](http://imiy-kengash)) of the information and educational portal "ZiyoNET" ([www.ziynet.uz](http://www.ziynet.uz)).

**Scientific supervisor:**  
Rafikov Adham  
Doctor of Chemical Sciences

**Official opponents:**  
Kudshkin Valentin  
Doctor of Chemical Sciences

Bekchanov Davron  
Doctor of Chemical Sciences

**Leading organization:**  
Tashkent Chemical Technology Institute

The defense of the dissertation will take place on 24 <sup>th</sup> XII 2021 at 16:00 at the meeting of Scientific Council DSc-03/30.09.2020.K.82.02 at the Chirchik Pedagogical Institute of Tashkent region (Address: 111720, Tashkent region Chirchik city, Amir Temur street, 104. Phone: (0370) 716-68-05; Fax: (0370) 716-68-05; [email.tvelchik.k.kengash@mail.uz](mailto:email.tvelchik.k.kengash@mail.uz)).

The dissertation is available at the Information Resource Center of Chirchik State Pedagogical Institute of Tashkent region (registered under number 61) (Address: 111720, Tashkent region Chirchik city, Amir Temur street, 104. Phone: (0370) 716-68-05; Fax: (0370) 716-68-05; [email.tvelchik.k.kengash@mail.uz](mailto:email.tvelchik.k.kengash@mail.uz)).

The abstract of the dissertation has been distributed on 13 <sup>th</sup> XII 2021 year  
Protocol at the register № 8, dated 13 <sup>th</sup> XII 2021 year



**M. Mukhamediev**  
Chairman of the Scientific Council for awarding the scientific degrees,  
Doctor of Chemical Sciences, Professor

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

The aim of investigation is obtaining, study the properties and use of collagen metal complexes in textile materials.

Objects of investigation solutions of collagen, salts  $FeSO_4$ ,  $CoCl_2$ ,  $CrCl_3$ ,  $Ni(NO_3)_2$ ,  $CuSO_4$ , coordination compounds based on them, cotton and cotton-polyester textile materials.

The scientific novelty of the research is as follows

the conditions and scheme of the formation of coordination complexes of collagen with metal ions  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ; proved the formation of coordination and ionic bonds between the collagen macromolecule and the metal ion, participation in the coordination interaction of water molecules;

an inadequate change in the composition of the complexes was found with a change in the initial molar ratio of collagen:  $CuSO_4$ , a change in the composition of the complex from 1:2 to 2:1 in a wide range of concentrations;

the polycrystalline structure of collagen complexes with transition metal ions has been established.

Implementation of research results. Based on the results obtained for obtaining and studying the properties of collagen metal complexes:

a composition based on a collagen metal complex for dyeing cotton textile materials has been introduced into the practice of OOO Ruzmatjon Ora (reference of the Association O'ZTO QIMACHILIKSANOAT No. 04 / 13-2573 dated September 6, 2021). As a result, stable dyeing of cotton fabrics with the synthesized composition was achieved;

a composition based on a collagen complex with ions  $Cu^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  for dyeing mixed textile materials has been introduced into the practice of LLC Urganch Bakhmal (reference of the Association O'ZTO QIMACHILIKSANOAT No. 04 / 13-2573 dated September 06, 2021). As a result, sustainable dyeing of cotton-polyester fabrics in green and blue colors was achieved.

The structure and volume of the thesis. The dissertation consists of an introduction, three chapters, a conclusion, a bibliography, an annexes. The volume of the thesis is 108 pages.

## ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ

### Список опубликованных работ List of published works

#### I бўлим (I часть; I part)

1. Садикова Д.Б., Рафиқов А.С., Абдусаматова Д.О., Кадрова Н.Р. Получение и состав комплексов сульфата меди (II) с коллагеном // *Россиа Universum: Химия и биология* 4 (82), 2021. С. 69-76.
2. Садикова Д.Б., Рафиқов А.С., Турсункулов О.М., Сойибова Д.Б. Синтез и структура координационных комплексов иона меди с коллагеном // *Химия и химическая технология*. 2021, №1. С. 26-31.
3. Didova Sadikova, Adham Rafikov, Sardorbek Karimov. Microstructure, elemental and x-ray phase analysis of metallic complexes of collagen // *O'zbekiston Milliy Universiteti habarlari*. 2021 йил, 3/1. Б. 292-299.
4. Садикова Д.Б., Рафиқов А.С., Турсункулов О.М. Рентгенофазовый анализ комплексов коллагена с ионами переходных металлов // *Ўзбекистон кимё журналы*. 2020 йил, № 4. С. 46-53.
5. Садикова Д.Б., Рейфимов А.Ф., Алимханова С.Ш., Рафиқов А.С. Получение и свойства металлокомплексов коллагена с ионами  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  // *Ўзбекистон кимё журналы*. 2019 йил, № 6. Б. 50-57.

#### II бўлим (II часть; II part)

6. Садикова Д.Б., Зубайдуллаева М.М., Рафиқов А.С. Синтез и свойства комплексов коллагена с ионами переходных металлов // *Мирзо Улугбек номидаги Ўзбекистон миллий университети "Ўзбекистонда табиий бирикмалар кимёсининг ривож ва келажги" конференцияси материаллари*. 27 май 2021 йил. 119-120 б.
7. Садикова Д.Б., Зубайдуллаева М.М., Рафиқов А.С. Металлокомплекс коллагена – краситель текстильного материала // *Кимёнинг долзарб муаммолари мавзусидаги Республика илмий-амалий анжумани*. Мирзо Улугбек номидаги Ўзбекистон Миллий университети 2-3 феврал 2021 йил. 440 б.
8. Садикова Д.Б., Зубайдуллаева М.М., Рафиқов А.С. Текстильный краситель на основе комплекса  $CrCl_3$  с коллагеном // "Кимё-технология фанларининг долзарб муаммолари" мавзусидаги Халқаро олимлар иштирокидаги республика илмий-амалий анжумани ТКТИ 10-11 март 2021 йил. 638-640 б.
9. Садикова Д.Б., Зубайдуллаева М.М., Рафиқов А.С. Комплексы переходных металлов с коллагеном для крашения текстильного материала // "Фан, тизлим, ишлаб чиқариш интеграциялашуви шароитида пахта тозалаш, тўқимачилик, енгил sanoat, матбаа ишлаб чиқариш инновацион технологиялари долзарб муаммолари ва уларнинг ечими" Республика илмий – амалий анжумани. 21-22 апрель 2021 йил. 85-88 б.
10. Садикова Д.Б., Зубайдуллаева М.М., Рафиқов А.С. Синтез комплекса  $CuSO_4$  с коллагеном // "Кимё-технология фанларининг долзарб муаммолари"

мавзусидаги Халқаро олимлар иштирокидаги республика илмий-амалий анжумани ТКТИ 10-11 март 2021 йил. 640-641 б.

11. Садикова Д.Б., Зубайдуллаева М.М., Рафиқов А.С. Комплекс  $CrCl_3$  с коллагеном – краситель для смешанного материала // *Тезисы докладов 54-й Международной научно-технической конференции преподавателей и студентов / УО «ВГТУ»*, Витебск, 2021. С. 191-192.

12. Садикова Д.Б., Рафиқов А.С. Синтез и состав комплексов иона меди с коллагеном // *Тезисы докладов 54-й Международной научно-технической конференции преподавателей и студентов / УО «ВГТУ»*, Витебск, 2021. С. 191-192.

13. Садикова Д.Б., Абдусаматова Д.О., Рафиқов А.С. Микроструктура и элементный состав комплексов коллагена с ионами переходных металлов // *Инновацион техника ва технологияларнинг агроф мухит мухофазаси соҳасидаги муаммо ва истиқболлари мавзусидаги халқаро илмий-техник анжумани 17-19 сентябрь 2020 йил*. Тошкент. 176-178 б.

14. Садикова Д.Б., Абдусаматова Д.О., Рафиқов А.С. Микроструктура и элементный состав комплексов коллагена с ионами переходных металлов // *Фан, тизлим, ишлаб чиқариш интеграциялашуви шароитида пахта тозалаш, тўқимачилик, енгил sanoat, матбаа ишлаб чиқариш инновацион технологиялари долзарб муаммолари ва уларнинг ечими Республика илмий – амалий анжумани мақолалар тўплами 24 сентябрь 2020 йил*. Тошкент. ТПЕСИ 140-143 б.

15. Садикова Д.Б., Абдусаматова Д.О., Рафиқов А.С. Рентгенофазовый анализ комплексов коллагена с ионами переходных металлов. // *Функционал полимерлар фанининг замонавий ҳолати ва истиқболлари*. Профессор ўқитувчилар ва ёш олимларнинг илмий-амалий анжумани материаллари. Мирзо Улугбек номидаги Ўзбекистон миллий университети 19-20 март 2020 йил. 140-141 б.

16. Садикова Д.Б., Рафиқов А.С., Абдусаматова Д.О. Микроструктура и элементный состав комплексов коллагена с ионами переходных металлов // *Тезисы докладов 53-й Международной научно-технической конференции преподавателей и студентов / УО «ВГТУ»*, Витебск, 2020. С. 300-302.

17. Садикова Д.Б., Рафиқов А.С., Каримов С.Х. Получение и микроструктура комплекса коллагена с  $CrCl_3$  // *Физика волоконных материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы*. XIII международный Научно-практический форум «SMARTEX-2020». Иванов-2020, С. 222-227. [http://dx.doi.org/10.47367/2413-6514\\_2020\\_1\\_222](http://dx.doi.org/10.47367/2413-6514_2020_1_222)

18. Садикова Д.Б., Муминходжаев М.Б., Рафиқов А.С.  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  ионларининг коллаген билан металлокомплексларини олиниши // *Фан, тизлим, ишлаб чиқариш интеграциялашуви шароитида пахта тозалаш, тўқимачилик, енгил sanoat, матбаа ишлаб чиқариш инновацион технологиялари долзарб муаммолари ва уларнинг ечими Республика илмий – амалий анжумани мақолалар тўплами*, 2019 йил. Тошкент. ТПЕСИ. 310-313 б.

19. Садиқова Д.Б., Рафиқов А.С., Каримов С.Х., Набиев Н.Д., Хақимова М.Ш. Получение, свойства и применение в текстильных материалах привитых сополимеров природных полимеров // Тезисы докладов. Современное состояние химической технологии в производстве текстиля, синтетики и применения химических продуктов и красителей. Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием. Октябрь, 2019 год. Санкт-Петербург. С. 45-46.

20. Садиқова Д.Б., Рафиқов А.С., Соғибова Д.Б. Металл ионларнинг коллаген билан металлокомплексларини таҳлили // Машинануосликнинг долзарб муаммолари ва уларнинг ечими. Академик Х.Х.Усмонов ўзаев таваллудининг 100 йиллигига бағишланган илмий-амалий конференцияси мақолалар тўплами. 20-21 ноябр, 2019 йил. 359-361 б.

Автореферат "Ўзбекистон тўқимачилик журнали" илмий-техникавий журнали тахририятга тахрирдан ўтказилди ва ўзбек, рус, инглиз тилларидаги матнлар мослиги текширилди (3.12.2021 й.)

Босишга рухсат этилди. 10.12.2021 йил.  
Бичими 60x45 1/8 «Times New Roman»  
Гарнитурала рақамли босма усулида босилди.  
Шартли босма табоғи 3. Алади 60. Буюртма №89.  
ТТЕСИ босмаховасида чоп этилди.  
Тошкент шаҳри, Шоҳжон кўчаси, 5 уй.