

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

ФАРҒОНА ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

НУРМАТОВА МОХИРА МАДУМАРОВНА

**ПОЛИГАЛАКТУРОН КИСЛОТАСИННИНГ d-МЕТАЛЛАР ИОНЛАРИ
БИЛАН ПОЛИМЕРМЕТАЛЛ-КОМПЛЕКСЛАРИНИНГ СИНТЕЗИ,
ТУЗИЛИШИ ВА ХОССАЛАРИ**

02.00.06 – Юқори молекуляр бирикмалар

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

Тошкент – 2022

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси автореферати мундарижаси

Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)

Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD)

Нурматова Мохира Мадумаровна

Полигалактурон кислотасининг d-металлар ионлари билан
полимерметалл-комплексларнинг синтези, тузилиши ва хоссалари..... 3

Нурматова Мохира Мадумаровна

Синтез, структура и свойства полимерметаллокомплексов
полигалактуроновой кислоты с ионами d-металлов..... 21

Nurmatova Moxhira Madumarovna

Synthesis, structure and properties of polymermetal complexes of
polygalacturonic acid with d-metal ions..... 39

Эълол қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works..... 43

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

НУРМАТОВА МОХИРА МАДУМАРОВНА

**ПОЛИГАЛАКТУРОН КИСЛОТАСИНING d-МЕТАЛЛАР ИОНЛАРИ
БИЛАН ПОЛИМЕРМЕТАЛЛ-КОМПЛЕКСЛАРИНИНГ СИНТЕЗИ,
ТУЗИЛИШИ ВА ХОССАЛАРИ**

02.00.06 – Юқори молекуляр бирикмалар

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

Тошкент – 2022

Кимё фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси
Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация
комиссиясида В2021.2.PhD/К393 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Фарғона давлат университетига бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (Ўзбек, рус, инглиз (резюмс)) Илмий кенгаш веб-
саҳифасига (polychemphys.uz) ва «ZiyoNet» ахборот-таълим порталига (www.ziyounet.uz)
жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:

Рашидова Сайёра Шарафовна
кимё фанлари доктори, профессор,
академик

Рисмий
оппонентлар:

Кудиникин Валентин Олегович
кимё фанлари доктори, профессор

Қодирхонов Муродхон
Рашидхонович
кимё фанлари номзоди, доцент

Ўтказичи ташкилот:

Ўсимлик моддалар кимёси
институтини

Диссертация ҳимояси Полимерлар кимёси ва физикаси институти ҳузуридаги
DSc.02/30.12.2019.К/ФМ/Т.36.01 рақамли Илмий кенгашнинг 2022 йил «7»
Июль соат 14⁰⁰ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100128, Тошкент шаҳри,
Абдулла Қодирий кўчаси, 7^б уй. Тел.: (+99871)241-85-94, факс: (+99871)241-26-60, e-mail:
polymer@academy.uz)

Диссертация билан Полимерлар кимёси ва физикаси институтининг Ахборот-ресурс
марказида танишиш мумкин. 22 рақамли билан рўйхатга олинган. (Манзил: 100128,
Тошкент шаҳри, Абдулла Қодирий кўчаси, 7^б уй. Тел.: (+99871)241-85-94).

Диссертация автореферати 2022 йил «22» Июль куни тарқатилади.
(2022 йил «22» Февраль даги 1 рақамли протокол бўлиши мумкин.)



Н.Р.Ашуров
Илмий даражасиз берувчи Илмий кенгаш
раиси ўринбосари, т.ф.д., профессор

Усман М.М.Усманова
Илмий даражасиз берувчи Илмий
кенгаш котиби, к.ф.н., катта илмий ходим

Сарим А.А.Саримсаков
Илмий даражасиз берувчи Илмий кенгаш
кошидаги Илмий семинар раиси,
т.ф.д., профессор

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Дунёда тадқиқотчиларнинг табиий полимерларнинг d-металл ионлари билан комплекс ҳосил қилиш жараёнларини ўрганишга алоҳида эътибори қаратилмоқда. Маълумки, полимерларнинг комплекс ҳосил қилиши куйи молекуляр тузларнинг токсиклигини пасайтиради ва унга иммунологик фаоллик беради, шунингдек, қишлоқ хўжалиги экинлари уруғининг униб чиқиши динамикасига ижобий таъсир кўрсатади. Қишлоқ хўжалиги ва тиббиётда самарали препаратлар яратиш муаммоси металл комплексларини синтез қилиш ва ҳоссаларини башорат қилиш бўйича янги билимларни олиш учун зарурий шарт ҳисобланади. Шу билан бирга, полимер металл комплексларининг сувда эрувчанлиги катта аҳамиятга эга бўлиб, уларни қўллаш усулларини соддалаштиради, препаратларнинг биомойиллигини оширади ва уларни кенгроқ амалий қўллаш имкониятини яратади.

Бугунги кунда жаҳонда полигалактурон кислота ва унинг ҳосилаларидан полимерметалл комплекслар олиш ва улар асосида турли соҳаларда қўлланиладиган истиқболли препаратлар яратишга бағишланган илмий тадқиқотлар жадал олиб борилмоқда. Бу борада биологик фаолликка эга полигалактурон кислота (ПГК) асосидаги металл комплексларини олиш, реакция оптимал шароитлари ва кимёвий таркибини ўрнатиш, электрон структуранинг таъсирини, физик-кимёвий ҳоссаларини аниқлаш ва уларни қўллашнинг мумкин бўлган соҳаларини излаш долзарб вазифадир.

Мустақиллик йилларида Республикамизда табиий ресурслардан оқилона фойдаланиш ва уларни қайта ишлаш, хусусан, маҳаллий хомашё асосида биологик парчаланадиган экологик тоза дори воситалари яратиш ва улардан фойдаланишга алоҳида эътибор қаратилмоқда. Ўзбекистон Республикасини ва Республика қишлоқ хўжалигини янада ривожлантириш бўйича ривожлантиришнинг Ҳаракатлар стратегияси¹ ПГК ларни d-металл ионлари билан комплекслари асосида дори воситалари олишнинг илмий асосланган шароитларини ўрганиш, уларнинг тузилиши ва ҳоссаларини аниқлашга қаратилган илмий-амалий тадқиқотларни ривожлантиришга, шунингдек, агросаноат мажмуасида улардан фойдаланишга хизмат қилмоқда.

Табиий ресурсларга асосланган янги агропрепаратларини яратиш фан ва амалиётнинг муҳим йўналишларидан биридир. Таркибда кислотали ва асосий функционал гуруҳларга эга бўлган полисахарид ҳосилаларини, улар асосида полимер металл комплексларини олиш имкониятларини ўрганиш бу йўналишга тегишли ишлардир. Бундай ҳолда, сувда бўкувчан ва сувда эрувчан хусусиятларга эга бўлган, шунингдек, металл ионларини сорбция қилиш қобилиятига эга бўлган ПГК дан фойдаланиш истиқболли ҳисобланади.

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

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2021-йил 26-февралдаги ПҚ-5009-сон қарори “Ўзбекистон Республикаси қишлоқ хўжалигини ривожлантиришнинг 2020-2030-йилларга мулжалланган стратегияси доирасида 2021 йилда амалга ошириш чора-тадбирлари тўғрисида”ги, Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2020 йил 28 январдаги ПҚ-4575-сон “2020-2030-йилларда Ўзбекистон Республикаси қишлоқ хўжалигини ривожлантириш стратегияси доирасида 2020 йилда амалга ошириш чора-тадбирлари тўғрисида”ги, фармон ва қарорлари ҳамда бошқа мсбърий-хукукий ҳужжатларда белгиланган вазифалар ижросини таъминлашга ушбу диссертация иши маълум даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига боғлиқлиги. Мазкур тадқиқот Республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. «Кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар» устувор йўналишларига мувофиқ бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси.

Пектин моддаларининг асосий физик-кимёвий ва биологик хусусиятлари билан боғлиқ бўлган бир неча хил меваларда кўп миқдорда учраганини сабабли кўплаб мамлакатларда улар асосида тадқиқотлар олиб борилмоқда. Ушбу йўналишда хорижий олимлар - Ele' Ekouna J.P., Courtois B., Courtois J. (АҚШ), Vriesmann L.C., Amboni R.D. de M.C., Petkovic S.L. (Польша) Li'ping Qiu, Guang'lei Zhao, Hui Wuc, Lu Jianga, Xiao'feng Li Jun'juan Liu (Хитой), McKenna B.A., Nicholson T.M., Wehr B.J., Menzies N.W. (Испания) Mohammad Pourbafrani, Gergely Forgacs, Pona Sarvari Horvath (Ҳиндистон), Yuanlin Sun, Steve W.C., Jian Tang, Xiaohong Gu (Япония), МДХ мамлакатлари олимлари Минзанова С.Т., Миронов В.Ф., Цепалева О.В., Выштакалюк А.Б., Миндубаев А.З., Миронова Л.Г., Петрова Г.Р., Зиатдинова Ф.Х., Зобов В.В., Коновалов А.И., Гинс М.С., Гинс В.К., Кононков П.Ф. ва бошқа олимлар фаол тадқиқотлар олиб бормоқда. Бу етакчи олимларнинг илмий мактабларида гидролиз усуллари – ажратиб олиш усуллари ва технологияси, шунингдек, турли хомашёлардан олинган пектин ва ПГК тузилиши, хоссаларини ўрганиш бўйича тадқиқотлар олиб борилмоқда.

Ушбу фан соҳасида мамлакатимизнинг атоқли олими, академик С.Ш.Рашидова ва унинг шогирдлари томонидан қўлга киритилган илмий натижалардан республикамыз халқ хўжалигининг турли соҳаларида кенг фойдаланилмоқда. Шунини таъкидлаш керакки, илмий адабиётларнинг таҳлили полигалактурон кислотанинг комплекс ҳосил қилиш хусусиятлари етарлича ўрганилмаганлигини кўрсатади. Шу нуқтаи назардан, кенг қўлланилиши мумкин бўлган ПГК ни металл ионлари билан комплексларини олиш илмий ва амалий аҳамиятга эга. Биологик парчаланадиган сувда эрувчан комплексларни олиш ПГК металл комплекслари асосида янги биологик фаол бирикмаларни яратишга имкон беради.

Ҳозирги вақтда мамлакатимиз қишлоқ хўжалиги амалиётида полигалактурон кислотанинг металл комплекслари асосида полимер

препаратларини яратиш, хусусан, пахта чигитларини маҳаллий хомашё асосидаги препаратлар билан ишлов беришда уларнинг биостимулловчи хусусиятларини ўрганиш долзарб вазифа ҳисобланади.

Тадқиқотнинг диссертация бажарилган илмий-тадқиқот муассасасининг илмий-тадқиқот иши режалари билан боғлиқлиги. Мазкур тадқиқот Фарғона давлат университети ҳамда Ўзбекистон Республикаси Фанлар Академияси Полимерлар кимёси ва физикаси институти билан ҳамкорликда олиб борилган илмий-тадқиқот ишларининг илмий-тадқиқот режаларига мувофиқ “Янги материаллар яратиш жараёнининг назарий асослари ва қонуниятларини аниқлаш» (2012-2016); Ёш олимларнинг академик ҳаракатчанлиги (2017); шуниингдек, “Эл-юрт умиди” давлат дастури (2019) йўналишлари доирасида бажарилган..

Тадқиқотнинг мақсади: Маҳаллий “Ф-2 Юбилейний” лимон навидан полигалактурон кислотасини ажратиб олиш ва унинг асосида d-метал ионлари билан сувда эрувчан полимер-металл комплексларини синтез қилиш, уларнинг тузилиши, хоссалари ва биологик фаоллигини ўрганишдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

“Ф-2 Юбилейний” лимон навидан полигалактурон кислотани ажратиб олишнинг оптимал шароитларини аниқлаш. Унинг тузилишини спектрал усуллар ва функционал гуруҳларни таҳлил қилиш билан исботлаш;

полигалактурон кислотанинг металл ионлари - мис (II), кобальт (II) ва рух (II) билан сувда эрувчан металл комплексларини олиш имкониятини тадқиқ этиш;

полигалактурон кислотанинг металл комплексларини олиш жараёнига синтез шароитлари ва металл табиатининг таъсирини ўрганиш, комплекс ҳосил қилиш жараёнининг термодинамик тавсифларини аниқлаш;

квант кимёвий тадқиқот усулларда полигалактурон кислотанинг металл ионлари билан комплексларининг тақлиф этилаётган тузилишини аниқлаш;

олинган полигалактурон кислотанинг сувда эрувчан металл комплексларининг ўткир заҳарлилиги, микробларга қарши хоссалари ва уларни қишлоқ хўжалигида қўллаш имкониятларини ўрганиш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида лимоннинг “Ф-2 Юбилейний” навлари, турли хил таркибдаги метоксил ва карбоксил гуруҳлари бўлган пектин намуналари, полигалактурон кислотасининг металл ионлари - мис (II), кобальт (II) ва рух (II) билан комплекслари.

Тадқиқотнинг предмети полигалактурон кислотанинг металл комплексларини олиш жараёнларини ўрганиш, унинг металл ионлари билан ўзаро таъсир қилиш механизмини аниқлаш ва ғўза чигитларини қадоқлаш жараёнида уларнинг ўсишини рағбатлантирувчи таъсирини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг усуллари. Полигалактурон кислотасини олиш ва полимер металл комплексларини синтез қилиш бўйича тадқиқотларда микдорий таҳлил усуллари, элементар таҳлил, сорбция усуллари, ИК

спектроскопия, ЯМР спектроскопия, квант кимёвий ҳисоблар (GAUSSIAN 09) ва биологик фаолликни аниқлаш усуллари қўлланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

илк бор лимоннинг “Ф-2 Юбилейний” навидан ажратиб олинган пектиндан полигалактурон кислотаси олинди ва уни синтез қилиш учун мақбул шарт-шароитлар аниқланди, d-метал ионларини боғловчи марказлар бўлган карбоксил гуруҳларнинг микдорий таркиби аниқланган.

полигалактурон кислотанинг комплекс ҳосил қилиш қобилияти муҳити рН га боғлиқлиги аниқланган. Комплекс ҳосил қилиш қобилияти ишқорий муҳитда кислотали муҳитга нисбатан максимал бўлиши кўрсатилган.

ПГКнинг d-металл ионлари билан комплексларининг ҳосил бўлиши ҳалқаларнинг фазовий конфигурацияси ва гликозид боғларини ўзгартирмаслиги, комплекс ҳосил бўлиш, биринчи навбатда, эзоциклик С6-карбоксил гуруҳига таъсир қилиши аниқланган.

энг стабил комплекс ҳосил бўлиши мис ва кобальт ионларининг ПГК пинг суюлтирилган эритмалари билан ўзиро таъсирида содир бўлиши аниқланган. Металл ионларининг ПГК билан комплекс ҳосил бўлиш реакцияларида фаоллиги қуйидаги қатор сифатида кўрсатиб ўтилган: $\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$.

илк бор ПГК: Co^{2+} полимер-металл комплексларининг ғўза чигитларининг униб чиқиш динамикасига таъсири ўрганилган, бу эса уни кишлоқ хўжалигида қўллаш имконини берган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

Олинган натижалар биологик фаолликка эга полимер-металл комплекслар ҳамда металл ионлари учун юқори сиғимга эга сорбентларга йўналтирилган маҳаллий хомашёдан ПГК ишлаб чиқариш технологиясини ишлаб чиқиш учун ишлатилиши мумкинлиги кўрсатиб берилган.

Ғўза чигитларини экиш олдида ишлов беришда экологик хавфсиз, ўсишни тартибга солувчи хусусиятга эга кобальт(II) ионларини полигалактурон кислотаси билан заҳарли бўлмаган комплексидан фойдаланиш имконияти кўрсатилган.

Олинган полигалактурон кислотанинг юқори боғловчилик қобилияти уни кишлоқ хўжалигида токсик бўлмаган агропрепаратлар сифатида ишлатишга имкон берган.

Тадқиқот натижаларининг ишончилиги. Илмий ҳолатлар ва хулосаларнинг асослиги квант-кимёвий ҳисоб-китоблар, физик-кимёвий ва биологик тадқиқот усуллари билан тасдиқланган. Олинган натижалар республика ва халқаро илмий анжуманилардаги муҳокамалар билан тасдиқланган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти лимоннинг маҳаллий “Ф-2 Юбилейний” навидан пектин ва полигалактурон кислота олиш параметрларини аниқлаш ва полигалактурон кислотаси асосида Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} ионлари билан полимер металл комплексларини олиш механизмини аниқлашдан иборат.

Полигалактурон кислотанинг металл комплексларини синтез қилиш макромолекуляр кимёнинг ушбу соҳасини ривожлантириш ва биологик фаол хусусиятларга эга препаратларни яратишда аниқ муаммоларни ҳал қилиш имконини берди.

Тадқиқотнинг амалий аҳамияти “С-6524”, “С-6524 R₂” ва “Бухоро-6” навли гўза уруғларини экишда қўллаш учун полигалактурон кислотасини d-металл ионлари билан экологик хавфсиз сувда эрувчан комплексини олишдан иборат.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Полигалактурон кислотасини сунтp қилиш, металл ионлари билан олинган полимерметалл комплексларнинг тузилиши ва хоссаларини ўрганиш бўйича илмий натижаларга асосида:

полигалактурон кислотасининг металл ионлари билан полимер металл комплексларини синтез қилиш усули, шунингдек олинган намуналар Ф-7-19 “Маҳаллий хомашё манбаларида полисахарид поликомплексларининг молекуляр-масса ва конформацион характеристикалари ҳамда уларнинг таркиби, тузилиши ва хоссаларига таъсири” фундаментал лойиҳаси доирасида полисахаридларнинг полимер-металл комплексларини синтез қилиш ва хусусиятларини ўрганишда қўлланилган. (Наманган давлат университетининг 2021 йил 3 ноябрдаги 554-04-сонли маълумотномаси);

Со+ШГК комплекслари Риштон пахта тозалаш заводида С-6524 навли Р-2 авлодининг гўза уруғларини қобиклашда қўлланилган (“Уруғчиликни ривожлантириш маркази” Фарғона вилояти бошқармасининг 2021 йил 5 ноябрдаги Т-9 / 23-910-сонли маълумотномаси). Ҳар қандай об-ҳаво шароитида қобикланган уруғларнинг униб чиқиши юқори (97-98%), намликка чидамли, қобиклаш илдиз қуртлари ва ҳашаротлар томонидан зарарланишнинг олдини олади. Натижада пахта ҳосилдорлиги 30,2 ц/га, рентабеллик 26-28 фоизга ошган;

маҳаллий ўсимлик хомашёдан олинган пектин полисахаридларининг боғловчи хоссалари ва биологик фаоллигини ўрганиш бўйича олинган натижалар Фарғона давлат университети кимё кафедраси “Nutritious food” ёшлар жамоаси томонидан Ўзбекистон Савдо-саноат палатаси ва БМТ Тараққиёт дастурининг “Ўзбекистон бизнес форуми (III босқич)” қўшма лойиҳаси томонидан Фан ва технологиялар агентлиги ва «Sasol» компанияси билан ҳамкорликда амалга оширилган (сертификат 2017 йил) ёшлар стартап қўллаб-қувватлаш дастури доирасида қўлланилган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари 5 та халқаро ва 5 та республика илмий-амалий анжуманларда маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 14 та илмий иш чоп этилган, шулардан Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг фалсафа доктори (PhD) диссертацияларининг илмий натижаларини чоп этиш учун тавсия этилган илмий нашрларда 4 та мақола, шундан 2 та мақола республика ва 2 та мақола

хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, урта боб, хулосалар, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 113 бетни ташкил этган.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида мавзунинг долзарблиги ва зарурати асосланган, тадқиқотнинг мақсад ва вазифалари шакллантирилган, тадқиқотнинг объеклари ва предмети белгиланган, тадқиқотнинг Ўзбекистон Республикасида фан ва технологияларни ривожлантиришнинг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, унинг ишончлилиги асосланган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг назарий ва амалий аҳамияти очиб берилган, уларнинг амалиётга жорий этилганлиги, нашр этилган ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг **“Полигалактурон кислота ва унинг d-металлар ионлари билан таъсирлашуви тўғрисида умумий фикрлар”** номли биринчи бобида пектин моддаларни ажратиб олиш, уларнинг тузилиши ва полигалактурон кислотасининг (ПГК) хоссалари бўйича илмий маъналар, маълумотлар муҳокама қилинган. ПГКни ажратиб олиш ва унинг d-металлар ионлари билан таъсирлашуви бўйича адабиётлар таҳлили тақдим этилган. ПГКнинг d-металлар ионлари билан комплексларининг амалий қўлланилиши тўғрисидаги маълумотлар келтирилган. Мавжуд назарий ва экспериментал маълумотларни таҳлил қилиш асосида вазифа баёни шакллантирилган. Мавзунинг долзарблиги ва аҳамияти асосланган, ПГКнинг янги кимёвий модификацияланган ҳосилаларни ишлаб чиқиш соҳасидаги тадқиқотларнинг долзарблиги, шунингдек, уларнинг кимёвий тузилиши ва d-металлар ионларига нисбатан боғловчи фаоллиги ўртасидаги боғлиқликни ўрганиш бўйича хулоса келтирилган. Маҳаллий ҳомашёдан фойдаланган ҳолда ПГК ва унинг асосида металл комплексларини олиш билан боғлиқ ушбу тадқиқотларнинг долзарблиги айна препаратларнинг асосий хусусияти уларнинг ўзига хос биологик фаол эканлиги билан асосланганлиги кўрсатилган.

Диссертациянинг **“Экспериментал тадқиқотларнинг объеклари ва методлари”** деб номланган иккинчи боби методик қисмдан иборат бўлиб, унга тадқиқот объеклари ва реагентларнинг тавсифи, маҳаллий “Ф-2 Юбилейний” навли лимондан пектин олиш усули, ПГК синтези шароитлари, унинг этерификацияланиш даражасини аниқлаш, олинган намуналарнинг тузилиши ва физик-кимёвий хусусиятларини ўрганиш усуллари киритилган.

Диссертациянинг **“Натижалар ва уларнинг муҳокамаси”** номли учинчи боби ПГКни ажратиб олиш, унинг асосида полимерметаллокомплекслар синтез қилиш, шунингдек, комплекс ҳосил қилиш жараёнига турли хил факторларнинг таъсирини ўрганишга бағишланган.

Дастлабки сувда эрувчан модда сифатида "Ф-2 Юбилейний" навли лимон помасининг пектинида синтез қилинган ПГК олинди. Маҳсулот массасига нисбат таъсири юзасидан экспериментал тадқиқотлар ўтказилган ва пектин моддалар унуми бўйича тақдим этилган (1-жадвал). Экспериментал тадқиқотлар "Ф-2 Юбилейний" навли лимондан таркибида ПГК сақловчи пектини ажратишнинг мақбул режимини танлаш орқали амалга оширилган. Синтезни амалга ошириш мобайнида максимал унум 2 соатлик гидролизда пектин:НСІ (1:6) нисбатида қузатилганлиги аниқланди.

1 - жадвал

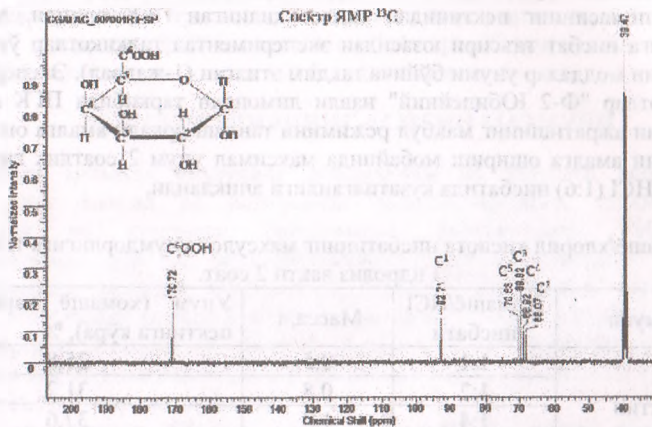
Хомашё/хлорид кислота нисбатининг маҳсулот унумдорлигига таъсири.

Гидролиз вакти 2 соат.

Намуна	Хомашё/НСІ нисбати	Масса, г	Унум (хомашё таркибидаги пектинга кўра), %
пектин	1:1	0,5	25,8
	1:2	0,8	31,2
	1:4	1,2	37,6
	1:6	2,3	39,1

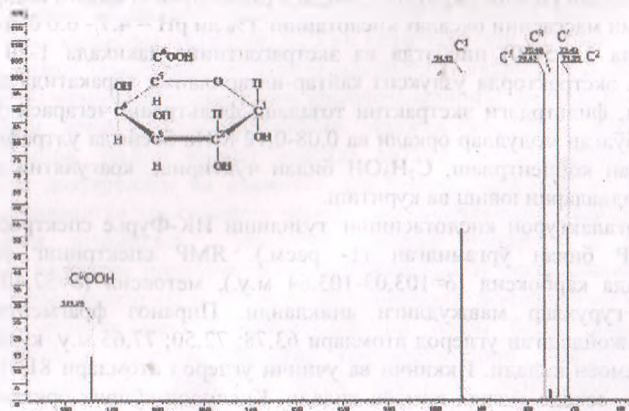
Пектиндан ПГКни ажратиш қуйидаги схема бўйича амалга оширилган: пектин массасини оксалат кислотанинг 1% ли рН = 4.7 - 6.0 бўлган сувли эритмасида 1:(15-20) нисбатда ва экстрагентнинг дақиқада 1-20 айланма частотали экстракторда узлуксиз қайтар-илгариланма ҳаракатида дастлабки бўқтириш, филтёрдаги экстрактни тозалаш, филтёрлаш чегараси 5, 15, 50, 100 қДа бўлган модулар орқали ва 0,08-0,12 МПа босимда ультрафилтёрлаш йўли билан концентрлаш, С₂Н₅ОН билан чўқтириш, коагулятни ажратиш, пектин моддаларни ювиш ва қуриштиш.

Полигалактурон кислотасининг тузилиши ИК-Фурье спектроскопия ва ¹³С ЯМР билан ўрганилган (1- расм.). ЯМР спектрнинг таҳлилида структурада карбоксил ($\delta=103,03-103,64$ м.у.), метоксил ($\delta=57,40$ м.у.) ва метилен гуруҳлар мавжудлиги аниқланди. Пираноз фрагментининг 1-ҳолатида жойлашган углерод атомлари 63,78; 72,50; 77,65 м.у. кучли соҳада сигнал намоён қилади. Иккинчи ва учинчи углерод атомлари 81,01 и 67,47; 76,92 м.у.. соҳада сигнал намоён қилади. Кислород кўприк орқали пираноз фрагментларни боғловчи тўртинчи ҳолатдаги углерод 44,05; 40,44 м.у. соҳада резонансга эга. Бешинчи углерод атоми карбоксил ва метоксил гуруҳлар таъсирида 63,80; 74,19 м.у. тенг бўлган кимёвий силжиш намоён қилади.



а

Симулированный спектр ЯМР ^{13}C галактуроновой кислоты



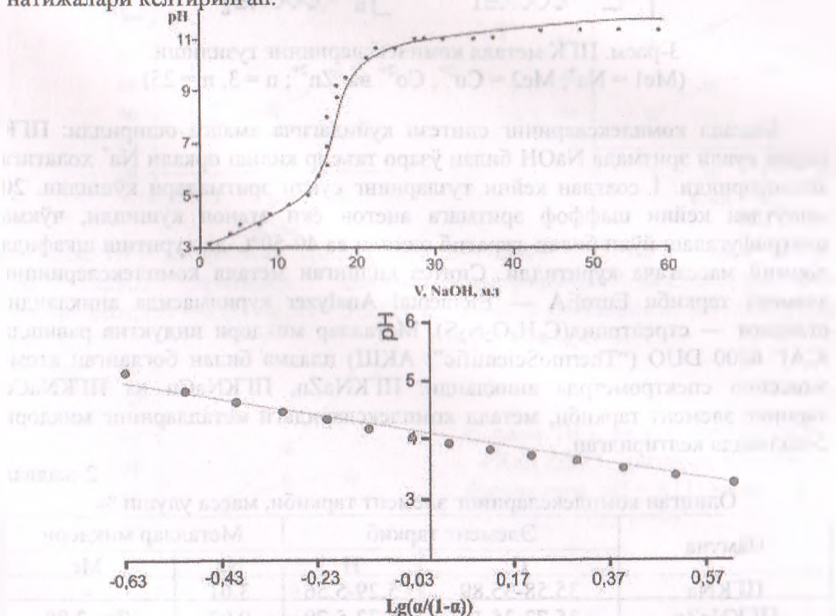
б

1-расм. Ушбу ишда олинган ЯМР ^{13}C полигалактурон кислота мономерининг спектри (а), галактурон кислотасининг симуляция қилинган спектри (б).

Шундай қилиб, лимон помасидан пектин ва полигалактурон қислота ажратиш учун мақбул шарт-шароитларни аниқлади. Тадқиқотнинг спектрал усуллари ПГК тузилишини тасдиқлади. Олинган ПГК таркибида старли даражада кўп миқдорда эркин карбоксил гуруҳлар мавжуд эканлиги ва кейинги кимёвий ўзгаришларни амалга ошириш учун, хусусан, унинг асосида металл-комплекслар олиш учун фойдаланиш мумкинлиги аниқланди.

Биологик фаолликка эга бўлган полигалактурон қислота билан металл ионларининг сувда эрмайдиган комплекслари маълум. Бирок сувда эрувчанлиги йўқлиги улардан фойдаланиш имкониятларини чеклайди. Турли мақсадларда қаттиқ ва эритма ҳолида фойдаланиш учун мос бўлган янги сувда эрийдиган ПГК металл комплекслари олинди.

Комплекслар олиш учун дастлабки лиганд сифатида натрий тузи ишлатилган. Ушбу туз ПГК ишқор билан назорат қилинган рН қийматларида ишқор билан ишлов бериш орқали, яъни кучсиз кислотали (рН 3,8) дан кучсиз асос (рН 8,5-9,5) соҳага титриметрик ўтиш билан олинди. 2- расмда ПГК эритмасининг NaOH эритмасида потенциометрик титрлашни ўрганиш натижалари келтирилган.

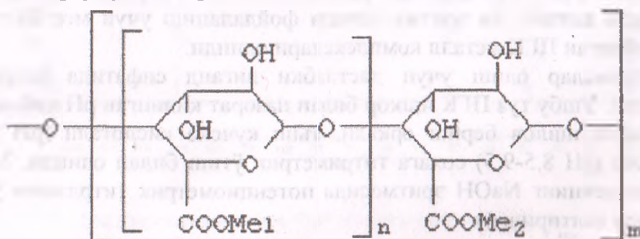


2-расм. ПГК эритмасини NaOH эритмаси билан потенциометрик титрлаш.

2- расмда ПГК карбоксил гуруҳларининг водородини Na^+ ионлари билан алмаштирганда эритма рН қийматининг кислотали муҳитдан кучли асосли муҳитга қадар ўзгариши кўрсатилган. Карбоксил гуруҳлари ва

полигалактурон кислота қолдиклари билан ишқор эритмаси ўртасидаги реакция одатий кислоталар ва асослар ўртасида бўлгани каби бориши кузатишган. $pH-Lg(\alpha/(1-\alpha))$ координаталар системасида олинган маълумотлар $pH = -1,433(Lg(\alpha/(1-\alpha))) + 4,05$ чизиқли боғлиқликка жуда яхши тўғри келади, бу ерда α - электролитик диссоциация даражаси. ПГК нинг потенциометрик титрлаш натижалари унинг боғланиш қобилиятини тартибга солиш имкониятини кўрсатади. ПГК карбоксил гуруҳлари металл ионларини боғлайдиган потенциал марказлардир.

ПГК нинг янги сувда эрувчан биметаллик комплексларининг тахмин қилинаётган формуласи 3-расмда келтирилган.



3-расм. ПГК металл комплексларининг тузилиши.
($Me_1 = Na^+$, $Me_2 = Cu^{2+}$, Co^{2+} ва Zn^{2+} ; $n = 3$, $m = 25$)

Металл комплексларнинг синтези қуйидагича амалга оширилди: ПГК олдин сувли эритмада $NaOH$ билан ўзаро таъсир қилиш орқали Na^+ ҳолатига айлантирилди. 1 соатдан кейин тузларнинг сувли эритмалари қўшилди. 20 минутдан кейин шаффоф эритмага ацетон ёки этанол қўшилди, чўкма центрифугалаш йўли билан ажратиб олинди ва 40-50°C да қуритиш шкафида доимий массагача қуритилди. Синтез қилинган металл комплексларининг элемент таркиби EuroEA — Elemental Analyzer қурилмасида аниқланди, стандарт — стрептоцид ($C_6H_8O_2N_2S$). Металлар миқдори индуктив равишда iCAP 6300 DUO (“ThermoScientific”, АКШ) плазма билан боғланган атом-эмиссион спектрометрда аниқланди. ПГК $NaZn$, ПГК $NaCu$ ва ПГК $NaCo$ ларнинг элемент таркиби, металл комплексларидаги металлларнинг миқдори 2-жадвалда келтирилган.

2-жадвал

Олинган комплексларнинг элемент таркиби, масса улуши %

Намуна	Элемент таркиб		Металлар миқдори	
	C	H	Na	Me
ПГК Na	35,58-35,89	5,29-5,56	3,01	-
ПГК $NaZn$	35,72-35,16	5,72-5,79	0,93	Zn- 2,88
ПГК $NaCu$	35,62-35,67	5,63-5,65	0,92	Cu - 3,7
ПГК $NaCo$	36,01-36,04	5,83-5,84	1,394	Co -3,5

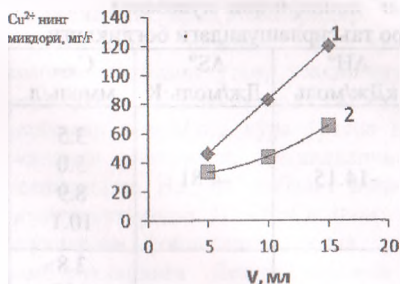
Комплексларнинг ҳосил бўлиши ИҚ спектроскопия усули билан ҳам тасдиқланган. Хусусан, Na^+ ионларини мис катионларига лиганд алмашинув

реакцияси (мис ионлари билан натрий ионларини алмаштириш даражаси 20%) билан олинган натрий -, мис-полигалактуронат ИҚ спектрида 1600-1700 cm^{-1} соҳада карбоксанионга хос бўлган ютилишлар мавжуд бўлиб, бу туз (комплекс) ҳосил бўлишини кўрсатади.

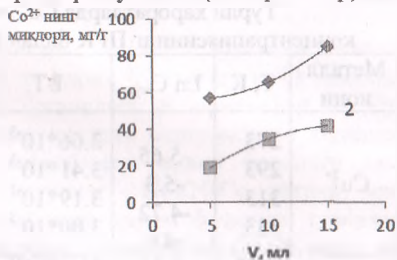
Металл комплексларини олиш учун этерификацияланиш даражаси 75% бўлган пектин ишлатилганда кундаланг чокланиш кузатилмайди ва алмашиниш даражаси 35% дан ошмаганда сувда эрувчан тузлар ҳосил бўлиши аниқланди.

ПГКнинг комплекс ҳосил қилиш қобилиятига рН муҳит таъсири ўрганилди. Бунинг учун 0.5% ПГК эритмасида мис, кобальт ва рух тузларининг 4% эритмаси маълум миқдорда қўшилди. Эритмалар 30 дақиқа ва 1 соат ҳамда турли ҳароратларда (20, 36 °С) термостатда сақланди.

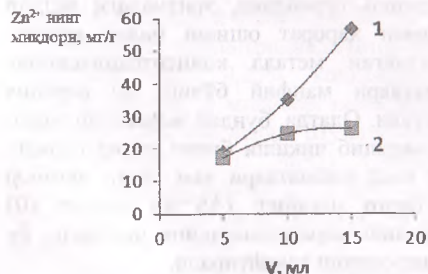
ПГК билан боғланган металлниң мг миқдори дастлабки мис миқдори ва комплексга боғланмаган ионлар миқдори орасидаги фарқ орқали аниқланди. Олинган маълумотларга кўра, ПГК граммга боғланган металл массасининг туз эритмасининг ҳажмига боғлиқлик графикалари тузилди (4-6 - расмлар).



4- расм. ПГК да мис миқдорининг 4% ли CuSO_4 эритмаси ҳажмига боғлиқлиги, рН = 8 (1) ва рН = 3.2 (2), $t = 36^\circ\text{C}$



5- расм. ПГК да кобальт миқдорининг 4% ли CoSO_4 эритмаси ҳажмига боғлиқлиги, рН = 8 (1) ва рН = 3.2 (2), $t = 36^\circ\text{C}$



6- расм. ПГК да рух миқдорининг 4% ли ZnSO_4 эритмаси ҳажмига боғлиқлиги, рН = 8 (1) ва рН = 3.2 (2), $t = 36^\circ\text{C}$

Полимердаги металл ионларининг миқдори сезиларли даражада эритманиң рН қийматиға боғлиқ бўлади. Бундан, ионларни ПГК га боғлаш барча ўрганилган металллар учун кислотали муҳитга нисбатан ишқорий муҳитда юқори бўлади. Бу карбоксил гуруҳи натрий шаклида бўлганда алмашинув реакцияси осонроқ амалга оширилишидан далолат беради.

Келтирилган расмларни таққослашдан яна бир муҳим хулоса келиб чиқади. Кўришиб турибдики, металлнинг табиати ҳам металлнинг ютилишига сезиларли таъсир кўрсатади. Энг юқори қиймат мис ионларида, энг паст эса рух ионларида кузатилди. Умуман олганда, ионларнинг ПГК билан ўзаро таъсир қилиш қобилияти $Cu^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+}$ бу металлларнинг металллар кучланишининг электрохимик қаторидаги ўрнига мос келади.

Ҳароратнинг металл ионларини боғлаш жараёнига таъсири ПГК металл комплексларини амалий қўллаш учун жуда муҳим масала. Термодинамик параметрлар = энталпия (ΔH°) ва энтропия (ΔS°) баҳоланди.

Системада мувозанат қарор топганда $\Delta G = 0$ қийматга эга бўлади ва ушбу ҳолат учун $\ln C_{\text{мув}} = f(1/T)$ боғлиқликдан келиб чиқиб жараённинг энталпия ва энтропия қийматлари ҳисобланиши мумкин. 3-жадвалда мис ва кобальт ионларининг ҳароратга қараб боғланиши бўйича экспериментал маълумотлар келтирилган.

3-жадвал

Турли ҳароратларда Cu^{2+} ва Co^{2+} ионларининг мувозанат концентрациясининг ПГК билан ўзаро таъсирлашувидаги боғлиқлиги.

Металл иони	T, K	$\ln C_{\text{мув}}$	1/T	ΔH° , кДж/моль	ΔS° , Дж/моль·К	$C_{\text{мув}}$, ммоль/л
Cu^{2+}	273	-5.65	$3.66 \cdot 10^{-3}$	-14.15	-4.81	3.5
	293	-5.3	$3.41 \cdot 10^{-3}$			5.0
	313	-4.72	$3.19 \cdot 10^{-3}$			8.9
	333	-4.6	$3.00 \cdot 10^{-3}$			10.1
Co^{2+}	273	-5.57	$3.66 \cdot 10^{-3}$	-14.08	-5.12	3.8
	293	-5.29	$3.41 \cdot 10^{-3}$			5.02
	313	-4.56	$3.19 \cdot 10^{-3}$			10.5
	333	-4.58	$3.00 \cdot 10^{-3}$			10.16

Юқоридаги маълумотлардан кўришиб турибдики, эритмадаги металл ионларининг мувозанат концентрацияси ҳарорат ошиши билан ортади. Шунга қўра, бу ПГК билан боғланган металл концентрациясининг камайишини кўрсатади. ΔH° қийматлари манфий бўлиб, бу сорбция жараёнининг экзотермиклигини кўрсатади. Одатда, бундай жараёнлар эркин энергиянинг камайиши ва иссиқлик ажралиб чиқиб келиши билан содир бўлади. Шунингдек, жараён энтропиясининг паст қийматлари ҳам ўзига эътибор тортади. Тизимнинг энтропиясида бироз пасайиш ($\Delta S^\circ < 0$) металл (II) катионлари бироз ПГК молекулаларининг ҳаракатланишини чеклайди, бу эса мумкин бўлган конформацияларнинг сонини камайтиради.

Олинган энталпия ва энтропиянинг қийматлари металл ионларининг маълум бир мувозанат концентрациясида комплекс ҳосил қилиш мумкин бўлган максимал ҳароратни аниқлаш ёки аксинча, маълум бир ҳароратда ионларнинг мувозанат концентрациясини аниқлаш имконини беради.

Полигалактурон кислотанинг металл ионлари (Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+}) билан ўзаро таъсирининг назарий тадқиқотлари.

Cu^{2+} ва Co^{2+} ионларининг ПГК макромолекуласи билан ўзаро таъсирининг энг эҳтимолий фаол марказларини аниклаш мақсадида квант кимёвий ҳисоблашлар ўтказилди. Полигалактурон кислотанинг гидролитик ҳосилалар билан ўзаро таъсирининг кучи металл ионларининг акцептор хоссаларига, масалан, электронга мойиллик киймагига мос келади. Металлнинг электронга мойиллиги қанчалик юқори бўлса, полигалактурон кислотаси у билан шунчалик фаол таъсирлашади.

Компьютер моделлаштириш натижалари шуни кўрсатдики, комплекслар экваториал текислик бўйлаб карбоксил гуруҳлар ҳамда октаэдрнинг тўртинчи тартибли ўқи бўйлаб координацияланган сув мавжудлиги сабабли тетрагонал ўқ бўйлаб чўзилган бузук октаэдр тузилишига эга. Комплекслардаги металл атомлари орасидаги масофа улар орасидаги димер структуралар шаклланиши билан борадиган ички молекуляр таъсирни истисно қилади. Марказий ион октаэдр конфигурациясига эга, унда лигандлар кислотород атомларидир.

Биологик фаоллик ва қўлланилиши. Сувда эрувчан металл комплексларининг ўткир токсиклиги битта қорин бўшлиғига (к/б) юбориш усули билан оқ сичқонларда аниқланди. Ўрганилаётган бирикмалар заҳарли моддалар таснифига кўра ўргача ва паст заҳарли бирикмаларга тегишли эканлиги аниқланди. Лигандларнинг микробларга қарши фаоллиги ҳам текширилди. Натрий, кобальт полигалактуронат - ПГКNaCo, натрий, мис полигалактуронат ПГКNaCu нинг микробларга қарши фаоллиги стандарт усуллардан фойдаланган ҳолда граммусбат, грамманфий бактериялар ва замбуруғларнинг бешта штамми бўйича жами 0,25-10 оғирликдаги концентрацияда ўрганилди. Концентрацияси (2,5-10)% бўлган натрий, кобальт полигалактуронатлар (ПГКNaCo) барча текширилаётган микроорганизмларга қарши антимикроб таъсирга эга. Натрий, мис полигалактуронат ПГКNaCu *Pseudomonas aeruginosa* 9027 бактериясининг ўсишига тўсқинлик қилмайди, бошқа синов микроорганизмларига нисбатан улар 10 ва 5% концентрацияда микробларга қарши таъсирга эга. ПГКNaCo ва ПГКNaCu нинг 0,25% концентрацияли металл комплекслари барча текширилаётган микроорганизмларга микробларга қарши таъсир кўрсатмаслиги аниқланди. Шундай қилиб, (*Staphylococcus aureus* ATCC 209p, *Bacillus cereus* ATCC 8035) граммусбат, (*Escherichiacoli* CDC F-50, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC9027) грамманфий бактерияларда ва (*Candida albicans*) замбуруғларда ПГКNaCo и ПГКNaCu ларнинг микробларга қарши фаоллиги аниқланди.

Ўза чигитларининг ўсиши ва ривожланишига ПГК металл комплексларининг таъсири ўрганилди. ПГК:Co+2 полимер-металл комплексларининг ўза чигитларининг униб чиқиш тезлигига таъсири бўйича ўтказилган тадқиқотлар назоратдан фарқли ўлароқ кўрсаткичларни опирди. Назорат ишлов берилмаган уруғлар (4-жадвал).

C-6524R₂ навли пахта чигитининг ривожланишига ПГК металл
комплексларининг таъсири

№	Вариантлар	Заррачалар ўлчами, нм	Нисбат , моль/моль	Ўсиш энергияси, %	Униши, %	Ҳом масса, г.	Куруқ масса, г.
1.	Назорат	-	-	82	91	5,48	0,76
2.	Co ²⁺ +ПГК 1%	16-50	1:2	84	94	7,50	0,97
3.	Co ²⁺ + ПГК 0,5%	25-50	1:2	88	96	7,26	1,07
4.	Co ²⁺ + ПГК 0,25%	16-32	1:2	86	96	11,46	1,37
5.	Co ²⁺ + ПГК 0,1%	10-30	1:2	90	98	10,83	1,34
НСП ₀₅ =2,20%							

4-жадвалда ПГК:Co⁺¹ нинг 0,1% ли эритмасига эга бўлган ғуза чигитларида сезиларли рағбатлантирувчи таъсир борлиги, униб чиқиш энергиясини 8% га, униб чиқишни назорат қилиш билан солиштирганда 7% га ошириши кўрсатилган. ПГК:Co⁺². ПМКнинг 0,25% эритмаси билан ишлов берилган уруғлар учун ҳўл вазн 5,98 г, куруқ вазн эса назоратдан 0,61 г юкори бўлди.

Униб чиккан уруғларда кўчатлар узунлиги маълум вақт оралиғида ўлчанди (5-жадвал).

Ғуза ниҳоллари узунлигининг динамикаси бўйича ривожланишига полимер-металл комплексларининг таъсири

№	Вариантлар	Ғуза чигити кўчатларининг сутка бўйича ўртача узунлиги, см.			
		5	7	10	12
1.	Назорат	2,8	4,38	6,5	8,6
2.	Co ²⁺ +ПГК 1%	2,85+0,05	5,4+1,02	8,8+2,3	10,5+1,9
3.	Co ²⁺ + ПГК 0,5%	3,25+0,45	6,4+2,02	9,4+2,9	10,3+1,7
4.	Co ²⁺ + ПГК 0,25%	2,95+0,15	5,5+1,12	9,5+3,0	10,8+2,2
5.	Co ²⁺ + ПГК 0,1%	3,30+0,5	5,6+1,22	9,6+3,1	10,9+2,3

5-жадвалдаги маълумотларга кўра тажрибаларнинг барча вариантларида 5-кундан бошлаб 12-кунгача пахта чигити кўчатларининг ўртача узунлиги ортади. 12-кунида ПГК: Co⁺² нинг 0,1 % ли эритмаси билан ишлов берилганда, назоратдаги кўчатлар узунлиги 8,6 см, ўралган уруғлар эса 10,9 см ёки ўралган уруғлар кўчат узунлигини 2,3 см баландроқ кўрсатади. 5-куни назорат ва капсулаланган уруғларнинг кўчатлари узунлигидаги фарқ 0,5 см, 7-кунида 1,2 см, 10-кунида 3,1 см ва 12-кунида 2,3 см. Маълумотлардан

кўриниб турибдики, капсулланган уруғлар биринчи кунлар арча фаол ўсади, бу ўсимликларнинг тез ўсиши ва ривожланишига ёрдам беради.

Шундай қилиб, ПГК:Со²⁺ полимер-металл комплексларининг ғўза чигитларининг униб чиқиш динамикасига таъсири бўйича олиб борилган катор тадқиқотлар уни нафақат тиббиёт амалиётида, балки қишлоқ хўжалигида ҳам самарали қўллаш мақсадга мувофиқ деган хулосага келиш имконини беради.

ХУЛОСА

“Полигалактурон кислотасининг d-металлар ионлари билан полимерметалл-комплексларининг синтези, тузилиши ва хоссалари” мавзусида фалсафа доктори (PhD) диссертацияси бўйича олиб борилган тадқиқотлар натижасида қуйидаги хулосалар тақдим этилди:

1. Биринчи марта полигалактурон кислотаси олинди ва уни маҳаллий цитрус ўсимлиги, «Ф-2 Юбилейный» навли лимонидан ажратиб олиш учун оптимал шароитлар аниқланди. Спектрал усуллар ва функционал гуруҳлар таҳлилига кўра ПГК тузилиши тасдиқланди. Олинган ПГК таркибида юқори миқдорда эркин карбоксил гуруҳлари борлиги аниқланди, бу эса унинг асосида d-металл комплексларини ҳосил қилишда ундан фойдаланиш имконини яратди.

2. ПГК нинг мис, кобальт ва рух ионлари билан комплекс ҳосил қилиш имконияти аниқланди, сувда эрувчан тузлар ҳосил бўлишига олиб келадиган олиниш шароитлари таърифлаб берилди. Комплекс ҳосил бўлишнинг тахминий механизми кўрсатилган. ПГКнинг комплекс ҳосил қилиш қобилияти кислотали муҳитга қараганда ишқорий муҳитда анча юқори эканлиги аниқланди, бу карбоксил гуруҳлари Na⁺ шаклида бўлган ҳолларда карбоксил гуруҳлари ва металл ионлари ўртасидаги алмашиниш реакцияларининг жуда осон содир бўлиши билан боғлиқдир.

3. ПГК нинг комплекс ҳосил қилиш қобилияти, унинг ўзаро таъсир қиладиган металлнинг табиатига боғлиқлиги аниқланди. Металл ионларининг ПГК билан комплекс ҳосил бўлиш реакцияларида фаоллигини қуйидаги қаторда кўрсатиш мумкин: $Cu^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+}$, бу металлларнинг электрокимёвий қучлар қаторидаги ҳолатига тўғри келади.

4. Комплекс ҳосил бўлиш жараёнининг термодинамикаси ўрганилди. Металл ионларининг ПГК билан боғланиши эркин энергиянинг камайиши билан содир бўлиши кўрсатилган. Олинган энталпия ва энтропия кийматлари металл ионларининг маълум мувозанат концентрациясида комплекс ҳосил бўлиши мумкин бўлган максимал ҳароратни аниқлашга ёки аксинча, маълум бир ҳароратда ионларнинг мувозанат концентрациясини аниқлашга имкон беради.

5. Компьютер моделлаш натижалари комплексларнинг тавсия этилган структурасини аниқлаш имконини берди. Комплекслар тетрагонал ўқ бўйлаб чўзилиш билан бузилган октаедр тузилишга эга бўлиши мумкинлиги, бу эса экватор текислигида карбоксил гуруҳлари ва октаэдрнинг тўртинчи даражали ўқи бўйлаб координацияланган сув мавжудлиги билан боғлиқлиги кўрсатиб

Ўтилди. Комплекслардаги металл атомлари орасидаги масофа ўзаро боғланган тузилмаларда улар орасидаги ичкимолекуляр ўзаро таъсирини истисно қилади.

6. Олинган полигалактурон кислотанинг сувда эрувчан металл комплексларининг ўткир токсиклигини аниқлаш натижалари шуни кўрсатдики, ўрганилаётган бирикмалар захарли моддалар таснифига кўра ўртача ва кам захарли бирикмаларга киради. ППК:Co²⁺ полимер-металл комплексларининг гўза чигитларининг униб чиқиш динамикасига таъсири ўрганилиб, бу унинг асосида тиббиёт ва қишлоқ хўжалиги учун препаратлар яратиш мумкин деган хулосага келиш имконини берди.

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

НУРМАТОВА МОХИРА МАДУМАРОВНА

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА
ПОЛИМЕРМЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ПОЛИГАЛАКТУРОНОВОЙ
КИСЛОТЫ С ИОНАМИ d-МЕТАЛЛОВ**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

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

Ташкент-2022

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером В2021.2.PhD/К393.

Диссертация доктора философии выполнена в Ферганском государственном университете.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета (polchemphys.uz) и информационно-образовательном портале «ZiyoNet» (www.ziyo.net.uz).

Научный руководитель:

Рашидова Сайёра Шарафовна
доктор химических наук, профессор,
академик

Официальные оппоненты:

Кудышкин Валентин Олегович
доктор химических наук,
профессор
Қодирхонов Муродхон Рашидхонович
кандидат химических наук, доцент

Ведущая организация

Институт химии растительных веществ

Защита диссертации состоится «4» марта 2022 года в 14 часов на заседании Научного совета DSc.27.06.2017.K/FM/T.36.01 при Институте химии и физики полимеров (адрес: 100128, г.Ташкент, ул. А. Кадыри 7-б. Тел.:(+99871)241-85-94, факс: (+99871) 241-26-60, E-mail: polymer@academy.uz).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Института химии и физики полимеров (зарегистрирована за № 28). адрес: 100128, г. Ташкент, ул. А. Кадыри 7-б. Тел.:(+99871) 241-85-94, факс: (+99871) 241-26-60.

Автореферат диссертации разослан «22» марта 2022 года
(реестр протокола рассылки № 9 от «22» марта 2022 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., с.н.с.

А.А.Саримсаков

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 особое внимание исследователей занимают исследования процессов комплексообразования природных полимеров с металлами. Проблема создания новых эффективных препаратов для сельского хозяйства и медицины является предпосылкой получения новых знаний о синтезе и прогнозе свойств металлокомплексов. Показано, что комплексообразование снижает токсичность лигандов, придаст иммунологическую активность, а также положительно влияет на динамику прорастания семян сельскохозяйственных культур. При этом важное значение имеет растворимость полимерметаллокомплексов в воде, которая способствует повышению биодegradируемости препаратов и возможности их более широкого практического применения.

На сегодняшний день в мире активно ведутся фундаментальные научные исследования по синтезу полимерметаллокомплексов на основе полигалактуроновой кислоты и созданию перспективных препаратов для различных целей. В связи с этим, получение комплексов на основе ПГК, обладающих биологической активностью, установление оптимальных условий реакции, электронного строения, определение физико-химических свойств и возможных областей их применения являются актуальной задачей.

В годы независимости в Республике особое значение уделено рациональному использованию природных ресурсов, в частности, созданию и применению биодegradируемых биологически активных препаратов на основе местного сырья. Стратегия действий² по дальнейшему развитию республики и сельского хозяйства Республики Узбекистан способствует развитию научно-практических исследований, направленных на изучение условий получения препаратов на основе комплексов ПГК с ионами d-металлов, определение их структуры и свойств, а также применение в различных востребованных сферах.

Одним из важных направлений науки и практики в природопользовании является получение новых материалов на основе ресурсов природы. Актуальными в данном направлении работами являются исследования с использованием полисахаридов, содержащих кислотные и основные функциональные группы, возможность создания на их основе интерполимерных металлокомплексов. В данном случае перспективным является использование ПГК, обладающей водонабухающими и водорастворимыми свойствами, а также способностью к сорбции ионов металлов.

Данное диссертационное направление служит выполнению задач, предусмотренных в Стратегии развития сельского хозяйства Республики Узбекистан на 2020 — 2030 годы, Постановление №ПП-5009 26.02.2021

²Указ Президента Республики Узбекистан УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан».

Президента Республики Узбекистан «О мерах по реализации в 2021 году задач, определенных в стратегии развития сельского хозяйства Республики Узбекистан на 2020 — 2030 годы», № УП-3532 от 14 февраля 2018 года «Ускоренное развитие фармацевтической отрасли», в Постановлении Президента Республики Узбекистан от 30 декабря 2019 года № ПП-4554 «О дополнительных мерах по углублению реформ в фармацевтической отрасли Республики Узбекистан», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данном направлении.

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 Узбекистан по разделам: VII. «Химические технологии и нанотехнологии».

Степень изученности проблемы. В связи с тем, что пектиновые вещества в большом количестве встречаются довольно во многих плодах, что связано с основными физико-химическими и биологическими свойствами, исследования на их основе проводятся во многих странах. В данном направлении активно развиваются зарубежными учеными- Ele'Ekouna J.P., Courtois B., Courtois J. (США), Vriesmann L.C., Amboni R.D. de M.C., Petkowicz C.L. (Польша) Li'ping Qiu, Guang'lei Zhao, Hui Wuc, Lu Jianga, Xiao'feng Li Jun'juan Liu (Китай), McKenna B.A., Nicholson T.M., Wehr B.J., Menzies N.W. (Испания) Mohammad Pourbafrani, Gergely Forgacs, Ilona Sarvari Horvath (Индия), Yuanlin Sun, Steve W.C., Jian Tang, Xiaohong Gu (Япония), учеными из стран СНГ Минзановой С.Т., Мироновым В.Ф., Цепяевой О.В., Выштакалюк А.Б., Миндубаев А.З., Миронова Л.Г., Петрова Г.Р., Зиятдинова Ф.Х., Зобова В.В., Коновалова А.И., Гинс М.С., Гинс В.К., Кононкова П.Ф. и другими учеными проводятся исследования по основным методам гидролиз - экстракции, методов выделения, технологии, изучения структуры и свойств полигалактуроновой кислоты из различных источников сырья.

В этой области научные результаты, полученные крупным ученым страны, академиком Рашидовой С.Ш. и ее учениками находят широкое применение в различных областях народного хозяйства нашей Республики. Анализ литературных данных указывает на недостаточную изученность комплексобразующих свойств полигалактуроновой кислоты. Поэтому интересным представляется получение комплексов ПГК с металлами, так как они могут найти широкое применение. Получение биоусвояемых водорастворимых комплексов позволит подойти к разработке новых биологически активных соединений - природных металлокомплексов на основе пектиновых полисахаридов, которые могут участвовать в процесса метаболизма.

Однако сейчас в сельскохозяйственной практике страны, несомненно, актуальной задачей является разработка полимерных препаратов на основе полигалактуроновой кислоты, в частности, проведение научных исследований в области капсулирования семян хлопчатника препаратами,

поставляемыми иностранными фирмами, на основе отечественного сырья в свете организации его промышленного производства в Республике, а также решение проблем связанных с увеличением уровня и разновидностей заболеваний растений в сельском хозяйстве, обуславливают актуальность проведения теоретико-практических исследований в данном направлении.

Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего образовательного учреждения, где выполнена работа. Диссертационное исследование выполнено в соответствии с научно-исследовательскими планами НИР Ферганского государственного университета совместно с Институтом химии и физики полимеров АН РУз «Создание теоретических основ и определение закономерностей процесса создания новых материалов» (2012-2016 гг.); Академическая мобильность молодых учёных (2017 г.); а также государственной программы “Эл-юрт умиди” (2019 г.).

Цель исследования. Выделение полигалактуроновой кислоты из лимона местного сорта «Ф-2 Юбилейный» и синтез водорастворимых полимерметаллокомплексов на ее основе с ионами d-металлов, изучение их структуры, свойств и биологической активности.

Задачи исследования:

■ выявление оптимальных условий выделения полигалактуроновой кислоты из лимона сорта «Ф-2 Юбилейный». Доказательство ее строения с использованием спектральных методов и анализом функциональных групп;

■ установление возможности получения водорастворимых металлокомплексов полигалактуроновой кислоты с ионами металлов – меди (II), кобальта (II) и цинка (II);

■ изучение влияния условий синтеза и природы металла на процесс получения металлокомплексов полигалактуроновой кислоты, установление термодинамических характеристик процесса комплексообразования;

■ установление предполагаемой структуры комплексов полигалактуроновой кислоты с ионами металлов с использованием квантово химических методов исследования;

■ исследование острой токсичности полученных водорастворимых металлических комплексов полигалактуроновой кислоты, антимикробных свойств и возможности их применения в сельском хозяйстве.

Объектами исследования являются лимоны сорта «Ф-2 Юбилейный», образцы пектина с различным содержанием метоксильных и карбоксильных групп, комплексы полигалактуроновой кислоты с ионами металлов - меди (II), кобальта (II) и цинка (II).

Предметом исследования являются изучение процессов получения металлокомплексов полигалактуроновой кислоты, установление механизма ее взаимодействия с ионами металлов и выявление их ростостимулирующее действие при капсулировании семян хлопчатника.

Методы исследования. В исследованиях получения полигалактуроновой кислоты и синтеза полимерметаллокомплексов

применяли методы количественного анализа, элементный анализ, сорбционные методы, ИК-спектроскопии, ЯМР-спектроскопии, квантовохимические расчеты (GAUSSIAN 09) и методы определения биологической активности.

Научная новизна диссертационного исследования заключается в следующем:

впервые получена полигалактуроновая кислота из пектина лимона сорта «Ф-2 Юбилейный» и выявлены оптимальные условия её синтеза, определено количественное содержание карбоксильных групп, которые являются центрами, связывающими ионы d-металлов.

определена зависимость комплексообразующей способности полигалактуроновой кислоты от pH среды. Показано, что в щелочной среде комплексообразующая способность максимальна по сравнению с кислой средой.

обнаружено, что образование комплексов ПГК с ионами d-металлов не изменяет пространственной конфигурации циклов и гликозидных связей, комплексообразование затрагивает, в первую очередь, экзоциклическую С6-карбоксильную группу.

установлено, что наилучшее комплексообразование происходит при взаимодействии ионов меди и кобальта с разбавленными растворами ПГК. Активность ионов металлов в реакциях комплексообразования с ПГК можно представить в виде ряда: $Cu^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+}$.

впервые исследовано влияние полимерметаллокомплексов ПГК:Co²⁺ на динамику прорастания семян хлопчатника позволяет сделать вывод о возможности применения его в сельском хозяйстве.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

Полученные результаты могут быть использованы для разработки технологий производства ПГК из местного сырья, ориентированной на как полимерметаллокомплексов, обладающих биологической активностью, так и сорбентов, обладающих высокой ёмкостью по отношению к ионам металлов.

Показана возможность применения экологически безопасного, нетоксичного комплекса полигалактуроновой кислоты с ионами кобальта (II), обладающего росторегулирующими свойствами, при предпосевной обработке семян хлопчатника.

Высокая связующая способность полученной полигалактуроновой кислоты позволяет использовать её в качестве нетоксичных агропрепаратов для сельского хозяйства.

Достоверность результатов исследования. Обоснованность научных положений и выводов подтверждаются квантово-химическими расчетами, физико-химическими и биологическими методами исследований. Подтверждением полученных результатов служат обсуждения на республиканских и международных научных конференциях.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость исследования заключается в определении параметров

выделения пектина и полигалактуроновой кислоты из лимона отечественного сорта «Ф-2 Юбилейный» и установлении механизма образования полимерных металлокомплексов на основе полигалактуроновой кислоты с ионами Cu^{2+} , Co^{2+} и Zn^{2+} . Исследования получения металлокомплексов полигалактуроновой кислоты позволили развить данное направление высокомолекулярной химии и решить конкретные задачи по созданию препаратов с биологически активными свойствами.

Практическая значимость работы заключается в получении экологически безопасного водорастворимого комплекса полигалактуроновой кислоты с ионами d-металлов для применения при капсулировании посевных семян селекционных сортов хлопчатника «С-6524», «С-6524R₂» и «Бухара-б».

Внедрение результатов исследований. На основе научных результатов по получению полигалактуроновой кислоты, изучению структуры и свойств, полученных полимерметаллокомплексов с ионами металлов:

методика синтеза полимерметаллокомплексов полигалактуроновой кислоты с ионами металлов, а также полученные образцы были использованы в рамках фундаментального проекта Ф-7-19 «Молекулярно-массовые и конформационные характеристики поликомплексов полисахаридов в местных сырьевых источниках и влияние на их состав, структуру и свойства» при синтезе и исследовании свойств полимерметаллокомплексов полисахаридов (справка Наманганского государственного университета №554-04 от 3 ноября 2021 года);

синтезированные комплексы $\text{Co}+\text{ПГК}$ применялись при капсулировании семян хлопчатника сорта С-6524 поколения R-2 на Риштанском хлопкоочистительном заводе (справка Ферганского областного управления «Центр по развитию семеноводства» №Т-9/23-910 от 5 ноября 2021 г.). Всхожесть капсулированных семян при любых погодных условиях высокая (97-98%), влагоустойчивы, капсулирование предотвращает повреждение корневыми червями и насекомыми. В результате урожайность хлопка составила 30,2 ц/га, рентабельность увеличилась на 26-28%;

полученные результаты по исследованию связующих свойств и биологической активности пектиновых полисахаридов из местного растительного сырья были применены командой молодежи кафедры химии Ферганского государственного университета “Nutritious food” в рамках программы поддержки молодежных стартап-инициатив, реализованной совместным проектом Торгово-промышленной палаты Узбекистан и Программы развития ООН «Бизнес-форум Узбекистана (фаза-III)» в сотрудничестве с Агентством по науке и технологиям и компании «Sasol» (сертификат 2017 г.).

Апробация результатов исследования. Результаты исследований апробированы на 5 международных и 6 республиканских конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 14 научных работ, 4 статьи, из них 3 в республиканском и 1 в

зарубежном журнале, рекомендуемых Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов диссертации доктора философии (PhD).

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, трёх глав, заключения, списка цитируемой литературы и приложений. Объем диссертации составляет 113 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность и востребованность диссертации, сформулированы цель и задачи исследований, выявлены объекты и предмет исследований, определено соответствие исследований приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики Узбекистан, обоснованы их достоверность, изложены научная новизна и практические результаты исследований, раскрыты теоретическая и практическая значимость полученных результатов, внедрение их в практику, сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации «**Общие представления о полигалактуроной кислоте и её взаимодействии с ионами d-металлов**» обсуждены литературные данные, посвященные выделению пектиновых веществ, их строению и свойствам полигалактуронової кислоты (ПГК). Представлен анализ литературы, который посвящен выделению ПГК и ее взаимодействию с ионами d-металлов. Приведены литературные данные о практическом применении комплексов ПГК с ионами d-металлов. На основе анализа имеющихся теоретических и экспериментальных данных сформулирована постановка задачи. Обоснованы актуальность и значимость темы, приведено заключение об актуальности исследований в области разработки новых химически модифицированных производных ПГК, а также исследования взаимосвязи между их химической структурой и связующей активностью по отношению к ионам d-металлов. Показана актуальность данных исследований с получением ПГК и металлокомплексов на ее основе с использованием местного сырья, востребованность которых обоснована тем, что главной особенностью данных препаратов является их уникальная биологическая активность.

Вторая глава диссертации «**Объекты и методы экспериментальных исследований**» состоит из методической части, в которую входят характеристики объектов исследования и реагентов, методика получения пектина из лимона отечественного сорта «Ф-2 Юбилейный», исследование условий выделения ПГК, определении её степени этерификации, методы исследования структуры и физико-химических свойств полученных полимерметаллокомплексов.

Третья глава диссертации «**Результаты и их обсуждение**» посвящена выделению ПГК, синтезу полимерметаллокомплексов на её основе, а также исследованию влияния различных факторов на процесс комплексообразования. Исходным водорастворимым веществом являлась

ПГК, синтезированная из пектина выжимок лимона сорта «Ф-2 Юбилейный». Проведены экспериментальные исследования влияния соотношения на массу продукта и представлена по выходу пектина (табл. 1). Экспериментальные исследования проведены путем подбора оптимального режима выделения пектина из лимона сорта «Ф-2 Юбилейный», в составе которого содержится ПГК. В ходе проведения синтеза выявлено, что максимальный выход, при 2-х часовом гидролизе, наблюдается в соотношении пектин: HCl (1:6).

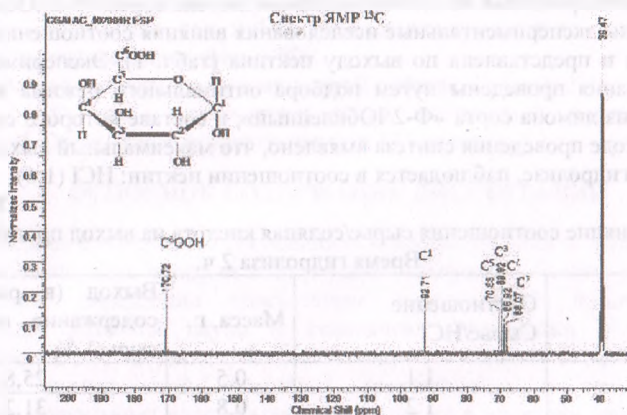
Таблица 1.

Влияние соотношения сырье/соляная кислота на выход продукта.
Время гидролиза 2 ч.

Образец	Соотношение Сырье/HCl	Масса, г	Выход (в расчете на содержание пектина в сырье), %
Пектин	1:1	0,5	25,8
	1:2	0,8	31,2
	1:4	1,2	37,6
	1:6	2,3	39,1

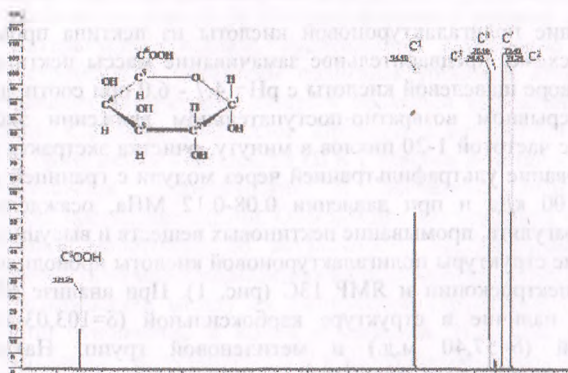
Выделение полигалактуроновой кислоты из пектина проводилось по следующей схеме: предварительное замачивание массы пектина в 1 %-ом водном растворе щавелевой кислоты с pH= 4.7 - 6.0 при соотношения 1:(15-20) и непрерывном возвратно-поступательном движении экстрагента в экстракторе с частотой 1-20 циклов в минуту, очистка экстракта на фильтре, концентрирование ультрафильтрацией через модули с границей фильтрации 5, 15, 50, 100 кДа и при давлении 0.08-0.12 МПа, осаждение C₂H₅ОН, отделение коагулята, промывание пектиновых веществ и высушивание.

Изучение структуры полигалактуроновой кислоты проводилось методом ИК-Фурье спектроскопии и ЯМР ¹³C (рис. 1). При анализе ЯМР спектра обнаружили наличие в структуре карбоксильной (δ=103,03-103,64 м.д.), метоксильной (δ=57,40 м.д.) и метиленовой групп. Находящиеся в положении 1 пиранозного фрагмента атомы углерода, определяют сигнал в области сильного поля при 63,78; 72,50; 77,65 м.д. Второй и третий атомы углерода проявляют сигнал при 81,01 и 67,47; 76,92 м.д. Четвертый в положении углерод, который участвует в соединении пиранозных фрагментов кислородным мостиком, резонирует при 44,05; 40,44 м.д. Пятый атом углерода под влиянием карбоксильных и метоксильных групп проявляет химический сдвиг галактопиранозилуронового звена, который равен 63,80; 74,19 м.д.



Симулированный спектр ЯМР ^{13}C галактурановой кислоты

а



б

Рисунок 1. Спектр ЯМР ^{13}C мономера полигалактурановой кислоты, полученной в данной работе (а), симулированный спектр ЯМР ^{13}C галактурановой кислоты (б).

Таким образом, нами выявлены оптимальные условия выделения пектина и полигалактурановой кислоты из выжимок лимона. Спектральными методами исследования подтверждено строение ПГК. Установлено, что полученная ПГК обладает достаточно высоким содержанием свободных карбоксильных групп и может быть использована для осуществления дальнейших химических превращений, в частности, для получения на ее основе металлокомплексов.

Известны нерастворимые в воде комплексы ионов металлов с полигалактурановой кислотой, обладающие биологической активностью.

Однако, отсутствие растворимости в воде ограничивает возможности их использования. Нами получены новые водорастворимые металлокомплексы ПГК, пригодные для использования как в твердом виде, так и в виде растворов для различных целей.

В качестве исходного лиганда для получения комплексов была использована натриевая соль. Данная соль получена обработкой ПГК щелочью при контролируемых значениях pH, а именно, при титриметрическом переходе из слабокислой (pH 3,8) в слабощелочную область (pH 8,5-9,5). На рис. 2 приводятся результаты изучения потенциометрического титрования раствора ПГК в растворе NaOH.

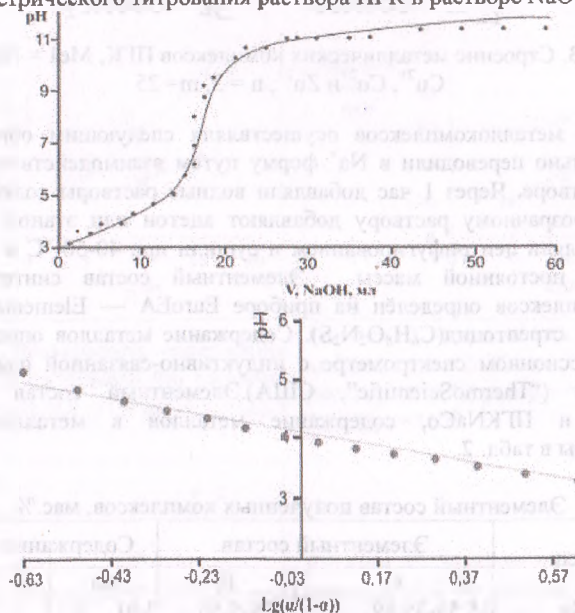


Рисунок 2. Потенциометрическое титрование раствора ПГК с раствором NaOH.

На рис.2 показано изменение pH раствора из кислой до сильнощелочной при замещении водорода карбоксильных групп ПГК на ионы Na^+ . Видно, что реакция между карбоксильными группами и остатками полигалактуроновой кислоты и раствором щелочи идет типично как между кислотами и основанием. Полученные данные в системе координат $\text{pH}-\text{Lg}(\alpha/(1-\alpha))$, где α - степень электролитической диссоциации достаточно хорошо укладываются в прямолинейную зависимость $\text{pH} = -1,433(\text{Lg}(\alpha/(1-\alpha))) + 4,05$. Результаты потенциометрического титрования ПГК свидетельствуют о возможности регулирования её связующей способности. Карбоксильные группы ПГК являются потенциальными центрами, которые способны связывать ионы металлов.

Предполагаемая формула новых водорастворимых биметаллических комплексов ПГК приведена на рис. 3.

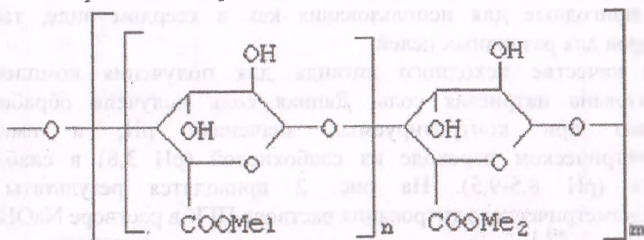


Рисунок 3. Строение металлических комплексов ПГК, $Me_1 = Na^+$, $Me_2 = Cu^{2+}, Co^{2+}$ и Zn^{2+} ; $n = 3$, $m = 25$

Синтез металлокомплексов осуществляли следующим образом: ПГК предварительно переводили в Na^+ форму путем взаимодействия с $NaOH$ в водном растворе. Через 1 час добавляли водные растворы солей. Через 20 минут к прозрачному раствору добавляли ацетон или этанол, выпавший осадок отделяли центрифугированием и сушили при 40-50 °С в сушильном шкафу до постоянной массы. Элементный состав синтезированных металлокомплексов определен на приборе EuroEA — Elemental Analyzer, стандарт — стрептоцид ($C_6H_8O_2N_2S$). Содержание металлов определялось на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 DUO ("ThermoScientific", США). Элементный состав ПГКNaZn, ПГКNaCu и ПГКNaCo, содержание металлов в металлокомплексах представлены в табл. 2.

Таблица.2.

Элементный состав полученных комплексов, мас. %

Образец	Элементный состав		Содержание металлов	
	С	Н	Na	Me
ПГКNa	35.58-35.89	5.29-5.56	3.01	-
ПГКNaZn	35.72-35.16	5.72-5.79	0.93	Zn- 2.88
ПГКNaCu	35.62-35.67	5.63-5.65	0.92	Cu - 3.7
ПГКNaCo	36.01-36.04	5.83-5.84	1.394	Co -3.5

Факт образования комплексов подтвержден также методом ИК-спектроскопии. В частности, показано, что в ИК спектре натрий-, медь-полигалактуроната, полученного по реакции лигандного обмена ионов Na^+ на катионы меди (степень замещения ионов натрия ионами меди 20%), присутствуют характерные полосы поглощения карбоксианиона в области 1600-1700 cm^{-1} , что свидетельствует о солеобразовании (комплексообразовании).

Нами установлено, что при использовании для получения металлокомплексов пектина со степенью этерификации 75% не наблюдается

поперечной сшивки и образуются водорастворимые соли при степени замещения не выше 35%.

Исследовано влияние pH среды на комплексообразующую способность ПГК. Для этого, в 0.5% раствор ПГК добавляли определенный объем 4% раствора солей меди, кобальта и цинка. Растворы выдерживали в термостате в течение 30 мин и 1 ч и при разных температурах (20, 36 °С).

По разности взятого исходного количества меди и не связавшихся в комплекс их ионов определили количество мг металла, связанного с ПГК. По полученным данным построили графики зависимости массы связанного металла на грамм ПГК от объема раствора соли (Рис. 4-6).

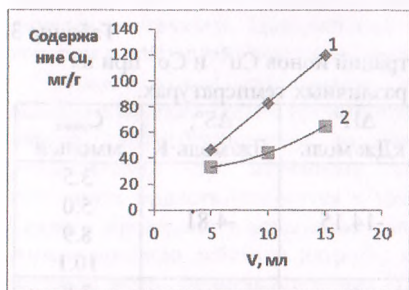


Рисунок 4. Зависимость содержания меди в ПГК от объема 4% раствора CuSO₄ при pH = 8 (1) и pH = 3.2 (2), t = 36°С

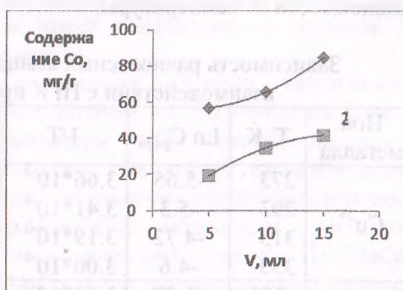


Рисунок 5. Зависимость содержания кобальта в ПГК от объема 4% раствора CoSO₄ при pH = 8 (1) и pH = 3.2 (2), t = 36°С

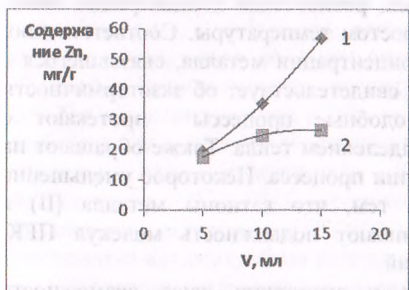


Рисунок 6. Зависимость содержания цинка в ПГК от объема 4% раствора ZnSO₄ при pH = 8 (1) и pH = 3.2 (2), t = 36°С

Содержание ионов металлов в полимере существенно зависит от pH раствора. Причем для всех исследованных металлов связывание ионов с ПГК выше в щелочной среде, чем в кислой. Это свидетельствует о том, что обменная реакция легче осуществляется в том случае, когда карбоксильная группа находится в натриевой форме. Другое важное заключение вытекает из сопоставления приведенных рисунков. Видно, что природа металла также оказывает существенное влияние на поглощение металла. Причем, самое высокое у ионов меди, самое меньшее – у ионов цинка. В целом способность

ионов к взаимодействию с ПГК $\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ соответствует положению этих металлов в электрохимическом ряду напряженностей металлов.

Для практического применения металлокомплексов ПГК очень важным вопросом является влияние температуры на процесс связывания ионов металлов. Нами оценены термодинамические параметры = энтальпия (ΔH°), и энтропия (ΔS°).

При наступлении равновесия в системе величина $\Delta G = 0$ и в таком случае могут быть рассчитаны величины энтальпии и энтропии процесса. Исходя из зависимости $\text{Ln} C_{\text{равн}} = f(1/T)$. В таблице 3 приведены экспериментальные данные по связыванию ионов меди и кобальта в зависимости от температуры.

Таблица 3.
Зависимость равновесных концентраций ионов Cu^{2+} и Co^{2+} при их взаимодействии с ПГК при различных температурах.

Ион металла	T, K	$\text{Ln} C_{\text{равн}}$	1/T	ΔH° , кДж/моль	ΔS° , Дж/моль·К	$C_{\text{равн}}$, ммоль/л
Cu^{2+}	273	-5.65	$3.66 \cdot 10^{-3}$	-14.15	-4.81	3.5
	293	-5.3	$3.41 \cdot 10^{-3}$			5.0
	313	-4.72	$3.19 \cdot 10^{-3}$			8.9
	333	-4.6	$3.00 \cdot 10^{-3}$			10.1
Co^{2+}	273	-5.57	$3.66 \cdot 10^{-3}$	-14.08	-5.12	3.8
	293	-5.29	$3.41 \cdot 10^{-3}$			5.02
	313	-4.56	$3.19 \cdot 10^{-3}$			10.5
	333	-4.58	$3.00 \cdot 10^{-3}$			10.16

Как видно из приведенных данных, равновесная концентрация ионов металлов в растворе увеличивается с ростом температуры. Соответственно, это свидетельствует об уменьшении концентрации металла, связавшегося с ПГК. Значения ΔH° отрицательны, что свидетельствует об экзотермичности процесса сорбции. Как правило, подобные процессы протекают с уменьшением свободной энергии и выделением тепла. Также обращают на себя внимание низкие величины энтропии процесса. Некоторое уменьшение энтропии системы ($\Delta S^\circ < 0$), связано с тем, что катионы металла (II) в некоторой степени все таки ограничивают подвижность молекул ПГК, уменьшая возможное число конформаций.

Полученные значения энтальпии и энтропии дают возможность определить максимальную температуру, при которой возможно комплексообразование при заданной равновесной концентрации ионов металла или же наоборот, определить равновесную концентрацию ионов при заданной температуре.

Теоретические исследования взаимодействия полигалактуроновой кислоты с ионами металлов (Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+}).

С целью определения наиболее вероятных активных центров взаимодействия ионов Cu^{2+} и Co^{2+} с макромолекулой ПГК проведены

квантово-химические расчеты. Сила взаимодействия полигалактуроновой кислоты с гидролитическими производными соответствует акцепторным свойствам ионов металлов, например, с величиной сродства к электрону. Чем выше величина сродства к электрону металла, тем активнее полигалактуроновая кислота с ним взаимодействует.

Результаты компьютерного моделирования показали, что комплексы имеют искаженную октаэдрическую структуру с удлинением по тетрагональной оси, обусловленной наличием карбоксильных групп в экваториальной плоскости и координированной воды вдоль оси четвертого порядка октаэдра. Расстояние между атомами металлов в комплексах исключает внутримолекулярное взаимодействие между ними с образованием димерных структур. Центральный ион имеет конфигурацию октаэдра, в котором лигандами являются атомы кислорода.

Биологическая активность и применение. Острую токсичность водорастворимых металлокомплексов определяли на беспородных белых мышах при однократном внутрибрюшинном (в/б) способе введения. Установлено, что изучаемые соединения, согласно классификации токсичных веществ, относятся к умеренно- и малотоксичным соединениям. Также проведено испытание антимикробной активности лигандов. Антимикробное действие натрий-, кобальт- полигалактуронат - ПГКNaCo, натрий-, медь- полигалактуронат ПГКNaCu было изучено в концентрации 0,25–10 мас.% в общей сложности на пяти штаммах грамположительных, грамотрицательных бактерий и грибов стандартными методами. Антимикробным действием в отношении всех тест-микроорганизмов обладают натрий-, кобальт- полигалактуронаты (ПГКNaCo) в концентрации (2,5–10) мас.%. Натрий-, медь- полигалактуронаты (ПГКNaCu) не угнетают рост бактерий *Pseudomonas aeruginosa* 9027, в отношении остальных тест-микроорганизмов обладают антимикробным действием в концентрации 10 и 5%. Установлено, что исследуемые металлокомплексы ПГКNaCo и ПГКNaCu в концентрации 0,25% не обладают антимикробным действием в отношении всех тест-микроорганизмов. Таким образом, экспериментально на штаммах грамположительных (*Staphylococcus aureus* ATCC 209p, *Bacillus cereus* ATCC 8035), грамотрицательных (*Escherichiacoli* CDC F-50, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC9027) бактерий и грибов (*Candida albicans*) установлена антимикробная активность ПNaCo и ПNaCu.

Проведено исследование влияния металлокомплексов ПГК на рост и развитие семян хлопчатника. Исследования по влиянию полимерметаллокомплексов ПГК:Co⁺² на скорость прорастания семян хлопчатника имеют повышенные показатели в отличие от контроля. Контролем являлись семена, не подвергшиеся обработке (табл. 4).

Таблица 4.

Влияние металлокомплексов ПГК на развитие семян хлопчатника сорта С-6524R₂

№	Варианты	Размер частицы, нм	Соотношение, моль/моль	Энергия прорастания, %	Всхожесть, %	Сырая масса, г.	Сухая масса, г.
1.	Контроль	-	-	82	91	5,48	0,76
2.	Co ²⁺ +ПГК 1%	16-50	1:2	84	94	7,50	0,97
3.	Co ²⁺ + ПГК 0,5%	25-50	1:2	88	96	7,26	1,07
4.	Co ²⁺ + ПГК 0,25%	16-32	1:2	86	96	11,46	1,37
5.	Co ²⁺ + ПГК 0,1%	10-30	1:2	90	98	10,83	1,34
НСР ₀₅ =2,20%							

Из таблицы 4 видно, что наблюдается заметное стимулирующее действие на семена хлопчатника, которое оказывает 0,1%-ный раствор ПГК:Co²⁺, повышая энергию прорастания на 8%, а всхожесть на 7 % по сравнению с контролем. Сырая масса оказалась у семян, обработанных 0,25% раствором ПМК ПГК:Co²⁺, на 5,98 г, а сухая масса на 0,61 г выше контроля.

У проросших семян через определенные интервалы времени измеряли длину проростков (табл. 5).

Таблица 5.

Влияние полимерметаллокомплексов на развитие длины проростков семян хлопчатника по динамике

№	Варианты	Средняя длина проростков семян хлопчатника по дням, см.			
		5	7	10	12
1.	Контроль	2,8	4,38	6,5	8,6
2.	1% ПГК: Co ⁺²	2,85+0,05	5,4+1,02	8,8+2,3	10,5+1,9
3.	0,5% ПГК: Co ⁺²	3,25+0,45	6,4+2,02	9,4+2,9	10,3+1,7
4.	0,25% ПГК: Co ⁺²	2,95+0,15	5,5+1,12	9,5+3,0	10,8+2,2
5.	0,1 % ПГК: Co ⁺²	3,30+0,5	5,6+1,22	9,6+3,1	10,9+2,3

Согласно данным табл. 5, во всех вариантах опытов, начиная с 5 и заканчивая 12 днем, увеличивается средняя длина проростков семян хлопчатника. При обработке 0,1% раствором ПГК:Co⁺² на 12-ый день длина проростков в контроле 8,6 см и капсулированных семян 10,9 см или капсулированные семена показывают длину проростков на 2,3 см выше. На 5 день разница в длине проростков контрольных и капсулированных семян составила 0,5см, на 7 день на 1,2 см, на 10 день 3,1 см и на 12 день 2,3 см.

Данные показывают, что капсулированные семена первые дни растут более интенсивно, что способствует быстрому росту и развитию растений.

Таким образом, ряд проведенных исследований по изучению влияния полимерметаллокомплексов ПГК: Co^{+2} на динамику прорастания семян хлопчатника позволяет сделать вывод о целесообразности его применения не только в медицинской практике, но и в сельском хозяйстве и эффективно влияет на рост и развитие семян хлопчатника.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Путем проведения комплекса экспериментальных исследований выделена полигалактуроновая кислота, полученная из пектина местного сырья - выжимок лимона сорта «Ф-2 Юбилейный», изучена связующая способность пектиновых полисахаридов, получены экспериментальные результаты по исследованию закономерностей связывания пектиновыми полисахаридами ионов двухвалентных металлов, получены комплексы полигалактуроносовой кислоты с ионами, исследованы структурные характеристики, а также антимикробная и росторегулирующая активность. По полученным результатам сделаны следующие выводы:

1. Впервые получена полигалактуроновая кислота и выявлены оптимальные условия её выделения из местного, цитрусового растения, лимона сорта «Ф-2 Юбилейный». Спектральными методами и анализом функциональных групп подтверждено строение ПГК. Установлено, что полученная ПГК обладает высоким содержанием свободных карбоксильных групп, что дает возможность использовать ее для получения на ее основе металлокомплексов d-металлов.

2. Установлена возможность комплексообразования ПГК с ионами меди, кобальта и цинка, сформулированы условия получения, приводящие к образованию водорастворимых солей. Показан предполагаемый механизм комплексообразования. Обнаружено, что комплексообразующая способность ПГК значительно выше в щелочной среде, чем в кислой, что связано, очевидно, с большей легкостью протекания обменных реакций между карбоксильными группами и ионами металлов в тех случаях, когда карбоксильная группа находится в Na^+ форме.

3. Установлено, что комплексообразующая способность ПГК зависит от природы металла с которым она взаимодействует. Активность ионов металлов в реакциях комплексообразования с ПГК можно представить в виде ряда: $\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$, что совпадает с положением металлов в электрохимическом ряду напряженностей.

4. Исследована термодинамика процесса комплексообразования. Показано, что связывание ионов металла ПГК протекает с уменьшением свободной энергии. Полученные значения энтальпии и энтропии дают возможность определить максимальную температуру при которой возможно комплексообразование при заданной равновесной концентрации ионов

металла или же наоборот, определить равновесную концентрацию ионов при заданной температуре.

5. Результаты компьютерного моделирования позволили установить предполагаемую структуру комплексов. Показано, что комплексы могут иметь искаженную октаэдрическую структуру с удлинением по тетрагональной оси, что обусловлено наличием карбоксильных групп в экваториальной плоскости и координированной воды вдоль оси четвертого порядка октаэдра. Расстояние между атомами металлов в комплексах исключает внутримолекулярное взаимодействие между ними с спитых структур.

6. Результаты определения острой токсичности полученных водорастворимых металлических комплексов полигалактуроновой кислоты показали, что изучаемые соединения, согласно классификации токсичных веществ, относятся к умеренно- и малотоксичным соединениям. Исследовано влияние полимерметаллокомплексов ПГК:Со²⁺ на динамику прорастания семян хлопчатника, что позволяет сделать вывод о возможности применения его для создания препаратов на его основе для медицины и сельского хозяйства.

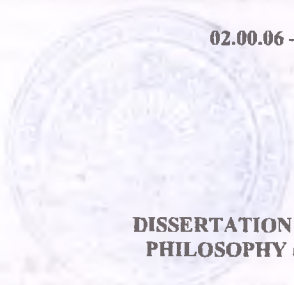
**SCIENTIFIC COUNCIL AT THE SCIENTIFIC COUNCIL ON
AWARD OF SCIENTIFIC DEGREES DSc.02/30.12.2019.K/FM/T.36.01 AT
THE INSTITUTE OF POLYMER CHEMISTRY AND PHYSICS**

FERGANA STATE UNIVERSITY

NURMATOVA MOKHIRA MADUMAROVNA

**Synthesis, structure, and properties of polymermetal complexes of
polygalacturonic acid with d-metal ions**

02.00.06 – High-molecular compounds



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

Tashkent – 2022

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 B2021.2.PhD/K393.

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.ziyounet.uz).

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

Official opponents: **Kudyshkin Valentin Olegovich**
doctor of chemical sciences, professor
Kodirkhonov Murodkhon Rashidhonovich
PhD, professor

Leading organization: **The Institute of the Chemistry of Plant Substances**

The defense of the dissertation will take place on «4th» March 2022 at «14» at a meeting of Scientific council DSc.02/30.12.2019.K/FM/T.36.01 at the Institute of Polymer Chemistry and Physics (Address: 100128, Tashkent city, Abdulla Kadiry str., 7^o, 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 28 (Address: 100128, Tashkent city, Abdulla Kadiry str., 7^o, Ph.: (998-71)-241-85-94;))

The abstract of the dissertation has been distributed on «12» 2022 year
(Protocol at the register № 7 dated «12» 02 2022 year)



N.R. Ashurov
Deputy chairman of scientific council for
awarding of scientific degrees,
Doctor of Technical Science
Professor

M.M. Usmanova
Scientific secretary of scientific council
on award of scientific degrees,
candidate of chemical science, Senior Researcher

A.A. Sarymsakov
Chairman of scientific Seminar under Scientific
council for awarding the scientific degrees,
Doctor of Technical Science, Professor

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

The aim of the research work. Isolation of polygalacturonic acid (PGA) from the local variety "F-2 Yubileiny" lemon and synthesis of water-soluble polymer-metal complexes based on it with d-metal ions, study of their structure, properties and biological activity.

The object of the research work. Lemons of the F-2 Yubileiny variety, samples of pectin with a different content of methoxyl and carboxyl groups, complexes of polygalacturonic acid with metal ions - copper (II), cobalt (II) and zinc (II).

Scientific novelty of the research work:

for the first time, polygalacturonic acid was obtained from pectin of the F-2 Yubileiny lemon variety and the optimal conditions for its synthesis were identified, the quantitative content of carboxyl groups, which are centers that bind ions of d-metals, was determined.

the dependence of the complexing ability of polygalacturonic acid on the pH of the medium was determined. It has been shown that in an alkaline medium the complexing ability is maximum in comparison with an acidic medium.

it was found that the formation of PHA complexes with d-metal ions does not change the spatial configuration of the cycles and glycosidic bonds, the complexation affects, first of all, the exocyclic C6-carboxyl group.

it has been established that the best complex formation occurs during the interaction of copper and cobalt ions with dilute solutions of PGA. The activity of metal ions in complex formation reactions with PHA can be represented as a series: $\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$.

For the first time, the influence of $\text{PGA}:\text{Co}^{2+}$ polymer-metal complexes on the dynamics of germination of cotton seeds has been studied, which allows us to conclude that it can be used in agriculture.

Implementation of the research results. Based on scientific results on the production of polygalacturonic acid, the study of the structure and properties of the obtained polymer-metal complexes with metal ions:

a method for the synthesis of polymer-metal complexes of polygalacturonic acid with metal ions, as well as the obtained samples were used in the framework of the fundamental project F-7-19 "Molecular mass and conformational characteristics of polysaccharide polycomplexes in local raw materials and the effect on their composition, structure and properties" in the synthesis and study of the properties of polymer-metal complexes of polysaccharides (certificate of Namangan State University No. 554-04 dated November 3, 2021);

the synthesized $\text{Co}+\text{PHC}$ complexes were used in the encapsulation of cotton seeds of the C-6524 variety of the R-2 generation at the Rishtan cotton ginning plant (certificate of the Ferghana Regional Department "Center for the Development of Seed Production" No. T-9 / 23-910 dated November 5, 2021) . The germination of encapsulated seeds under any weather conditions is high (97-98%), moisture resistant, encapsulation prevents damage by root worms and

insects. As a result, the cotton yield was 30.2 c/ha, profitability increased by 26-28%;

the obtained results on the study of the binding properties and biological activity of pectin polysaccharides from local plant raw materials were applied by the youth team of the Department of Chemistry of the Ferghana State University "Nutritious food" as part of the program to support youth start-up initiatives, implemented by a joint project of the Chamber of Commerce and Industry of Uzbekistan and the UN Development Program "Uzbekistan Business Forum (Phase III)" in cooperation with the Agency for Science and Technology and Sasol (certificate 2017).

The structure and volume of the thesis. The dissertation consists of an introduction, four chapters, conclusion and list of references. The volume of the thesis is 113 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ

Список опубликованных работ

List of published works

I бўлим (I часть; part I)

1. Nurmatova M.M., Rashidova S.Sh., Nurgaliyev I.N. Study of the complex-forming ability of polygalacturonic acid with tin ions. // Academician. 2021, vol.2.- 1437-1444 pp.
2. М.Нурматова, С.Ш.Рашидова. Структурные характеристики комплексов полигалактурановой кислоты с ионами меди и расчет электронных характеристик их молекулярных моделей. // Ўзбекистон кимё журнали. 2019. №6, 44-50 б.
3. О.Асқаров, М.М. Нурматова, С.Ш.Рашидова. Физико-химические свойства пектина при гидролизе протопектина из цитрусовых. // ЎзР ФА ёш олимлар кенгаши. Ёш олимлар ахборотномаси илмий журнали. 2018. №2, 25-28 б.
4. М.Нурматова, Д.К.Рашидова, С.Ш.Рашидова. Влияние полимерметаллокомплексов пектина на рост и развитие семян хлопчатника. // ФарДУ илмий хабарлар. 2018. №2, 17-20.

II бўлим (II часть; part II)

1. Нурматова М.М., С.Ш.Рашидова, И.Нурғалиев. Исследование комплексообразования полигалактурановой кислоты с ионами d-металлов// Современные проблемы биоорганической химии. 23-ноябрь. Фергана – 2021.
2. Нурматова М.М., С.Ш.Рашидова. Комплексообразующая способность лимонного пектина. // Научно-практическая конференция «Вклад Абу Али ибн Сины в развитие фармации и актуальные проблемы современной фармацевтики». Ташкент - 2018
3. Нурматова М.М., Д.К.Рашидова, Н.Р.Вохидова, С.Ш.Рашидова. Влияние нанополимер мегаллокомплексов на прорастание и всхожесть семян хлопчатника.// “Нанополимерные системы на основе природных и синтетических полимеров: синтез, свойства и применение” мавзусидаги халқаро илмий-амалий анжуманининг материал ларининг тўплами. 5-6 ноябр Тошкент 2014.
4. Нурматова М.М., Н. Исмоилов. Маҳаллий озиқ-овқат саноати чиқиндиларидан бири – анор пўстлоғидан пектин ажратиб олиш технологияси.// “Маҳаллий хом ашёни қайта ишлаш технологиялари” мавзусидаги Республика илмий-амалий анжуманининг тезислар тўплами. Тошкент.2008 йил. 76-78 бетлар.
5. Нурматова М.М., С.А.Васильева, Н.Л.Воропаева, С.Ш.Рашидова. Полимерные системы, включающие пектиновые вещества и катионы меди. // “Юкори молекулали бирикмалар кимёси ва физикаси.” Ёш олимлар илмий анжумани. Тошкент 30 май 2002 йил. 32-34 бетлар.
6. Нурматова М.М., С.Ш. Рашидова, Л.Н. Семенова. Crosslinked polymer systems based on pectin substances and some two – valency metals.// Нидерланды, 2001 йил. Европолимер конгресси. 17-18 бетлар.

7. Нурматова М.М., С.Ш. Рашидова, Л.Н. Семенова. Crosslinked polymer substances with some two – valency metals.// “Biodegradable polymers: new approaches to synthesis” халқаро конференцияси, Тошкент, 2001 йил. 30-31 бетлар.

8. Нурматова М.М., С.Ш. Рашидова, Л.Н. Семенова. Дериватографические исследования пектинатов меди, кобальта, цинка. // “II Беримджановский съезд по химии и химической технологии”, Олма-Ота, 1999 йил.

Автореферат Фарғона давлат унивеерситети "FarDU. ILMIY
XABARLAR – Scientific journal of the Fergana State University" журнаги
тахририятида тахрирдан ўтказилди.

Босишга рухсат этилди: 2022 й. Нашриёт босма табағи: – 3.
Шартли босма табағи: – 1,5. Бичими 84x108 1/16. Адали 100.
Баҳоси келишилган нарҳда.
"Poligraf Super Servis" МЧЖ
150114, Фарғона вилояти, Фарғона шаҳар,
Авиасозлар кўчаси, 2-уй.