

ТОШКЕНТ ВИЛОЯТИ ЧИРЧИҚ ДАВЛАТ ПЕДАГОГИКА ИНСТИТУТИ
ХУЗУРИДАГИ ИЛМий ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.03/30.09.2020.K.82.02 РАҚАМЛИ ИЛМий КЕНГАШ

ТОШКЕНТ ТЎҚИМАЧИЛИК ВА ЕНГИЛ САНОАТ ИНСТИТУТИ

САДИКОВА ДИЛДОРА БАХРАМЖАНОВНА

ТАБИИЙ ПОЛИМЕРЛАРНИНГ МЕТАЛЛ КОМПЛЕКСЛАРИНИ
ОЛИНИШИ ВА ХОССАЛАРИ

02.00.06 – Юқори молекуляр бирикмалар

КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (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

Табиий 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 қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ

List of published works. 42

ТОШКЕНТ ВИЛОЯТИ ЧИРЧИК ДАВЛАТ ПЕДАГОГИКА ИНСТИТУТИ
ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ

DS.sc.03/30.09.2020.К.82.02 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ

ТОШКЕНТ ТЎҚИМАЧИЛИК ВА ЕНГИЛ САНОАТ ИНСТИТУТИ

САДИКОВА ДИЛДОРА БАХРАМЖАНОВНА

ТАБИИЙ ПОЛИМЕРЛАРНИНГ МЕТАЛЛ КОМПЛЕКСЛАРИНИ
ОЛИНИШИ ВА ХОССАЛАРИ

02.00.06 – Юқори молекуляр бирикмалар

КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ



Чирчик – 2021

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазиirlар Махкамаси хузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2019.2.PhD/K195 рақам билан руйхатга олинган.

Диссертация Тошкент тўқимачилик ва енгил саноат институтида бажарилган. Диссертация авторферати уч тилда (Ўзбек, рус ва инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифаси (www.scri.uz.ilmiy-kengash) ва "Ziyounet" Ахборот-тўғлиим порталида (www.ziyounet.uz) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:

Рафиков Аҳдам Салимович
кимё фанлари доктори, профессор

Расмий ошнонтлар:

Кульшкн Валентин Олегович
кимё фанлари доктори, профессор

Беканов Давронбек Жуманазарович
кимё фанлари доктори, доцент

Етакчи ташкилот:

Тошкент кимё-технология институти

Диссертация химояси Тошкент вилояти Чирчиқ давлат педагогика институти хузуридаги DSc.03/30.09.2020.K.82.02 рақамли Илмий кенгашнинг 2021 йил «13» сентябр куниндаги мажлисида бўлиб ўтди. (Манзил: 111720, Тошкент вилояти Чирчиқ шаҳри, Амир Темур кўчаси, 104-уй. Тел: (0370) 716-68-05, факс (0370) 716-68-11; e-mail: tvchdri_k.kengash@mail.ru).

Диссертация билан Тошкент вилояти Чирчиқ давлат педагогика институтининг Ахборот-ресурс марказида танилиш мумкин (61-рақам билан руйхатга олинган). (Манзил: 111720, Тошкент вилояти Чирчиқ шаҳри, Амир Темур кўчаси, 104-уй. Тел: (0370) 716-68-05, факс (0370) 716-68-11; e-mail: tvchdri_k.kengash@mail.ru).

Диссертация авторферати 2021 йил «13» ^{II} куни тарқатилди.
(2021 йил «13» ^{II} даги 8 - рақамли реестр баённомаси).



КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Дунёда турли металлларнинг органик бирикмалар билан комплекс бирикмаларини кўп максатли 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, қишлоқ хўжалигида, ишлаб чиқаришнинг оқова сувлари ва технология эритмаларидан турли металл ионларини ажратиш олишда, тўқимачилик ва кимё саноатининг турли соҳаларида фойдаланиш мўҳим аҳамиятга эга ҳисобланади.

Жаҳонда металлларни таркибда азот, кислород, олтингугурт сақлаган табиий полимерлар билан комплекс бирикмаларини олиниши, хоссаларини ва қўлланилиш соҳаларини аниқлаш юзасидан кенг камровли тадқиқотлар бажарилмоқда. Бу борада аминокислоталар қолдиқларидан тузилган табиий оқсилларни металлларнинг ионлари билан комплекс бирикмалар ҳосил қилиш қобилияти, металл сакловчи координацион комплекс полимерларнинг ўзига хос хоссалари, фазовий тузилишга эга бўлган алоҳида қисмлар маълум бир геометрик шаклдаги структураларга бирикishi асосида ижобий натижаларга эришилган. Коллаген тирик тўқималарда энг кўп учрайдиган оқсил ҳисобланади, унинг металл ионлари билан комплекслари рангли моддалар бўлиб, бўйланган полимер ва тўқимачилик материаллари олишга алоҳида эътибор берилмоқда.

Республикамызда маҳаллий реагентлар асосида инновацион полимер махсулотларини яратиш бўйича илмий, техник тадбирларни амалга оширишга, иктиодиётнинг тўқимачилик ва кимё соҳаларини турли йўналишларда ривожланишига катта эътибор қаратилиб, муайян натижаларга эришилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантиришнинг бешта устувор йўналиши бўйича Ҳаракатлар стратегиясида¹ "принципал жиҳатдан янги махсулот ва технология турларини ўзлаштириш, шу асосда ички ва ташқи бозорда миллий товарларнинг рақобатбардорлигини таъминлаш" бўйича мўҳим 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 бўйишда 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 ПК-4895-сонли

¹ 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

«Кимё ва биология фанлари бўйича узлуксиз таълим сифатини ва фан самардорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги Қарори ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа метёрий-хукукий хужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

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, Cini G., Afkhami F.A., Garcia-Tegán J.P., Sorenson A.E., Ergojin E.E. ва бошқалар илмий тадқиқот ишлари олиб борган. Коллаген биоматериалларни Tang K., Prockor D., Тихонова Ю., Yanping Han, Zhao X., Zhang J., Sahiner M. ва бошқалар ўрганган.

Республикамызда металлар билан полимерларнинг координацион комплекслари соҳасида тадқиқотлар академиклар М.А. Аскаров, С.Ш. Рашидова, А.Т. Жалиловларнинг илмий мактабларида, профессорлар У.Н. Мусаев, Т.М. Бабаев, М.Г. Мухамедиев, Ш.Г. Абдурахманова ва бошқа олимлар томонидан олиб борилган. Ушбу олимларнинг тадқиқотлари координацион бирикмаларнинг тузилиши ва хоссаларини тахлил этишга, бундай бирикмаларни ион алмашинувчи сорбентлар ва биологик фаол препаратлар сифатида қўлланилишига йўналтирилган.

Шу билан бирга, полимерларнинг металлар билан координацион комплексларини дори 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 «Маҳаллий хом ашё ресурсларидан фойдаланиб термоэластопластлар ва қатламли 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 максоди табиий полимер — коллагеннинг металл комплексларини синтез қилиш, хоссаларини аниқлаш ва тўқимачилик материалларида қўлланишидан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

Коллагеннинг Fe^{3+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , 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 бирикмаларнинг микроскопик, дифференциал-термик, рентгенфазавий тадқиқотларини ўтказиш;

тўқимачилик материалларини бўйаш учун коллаген металл комплексларидан фойдаланиш имкониятини аниқлаш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида коллаген ва FeSO_4 , CoCl_2 , CrCl_3 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, CuSO_4 тузларининг эритмалари, улар асосидаги координацион бирикмалар, пахта ва пахта-полиэфир тўқимачилик материаллари олинган.

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

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

Тадқиқотнинг илмий янглиги қуйидагилардан иборат:

коллагеннинг металл ионлари Fe^{3+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , 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 бўлишлиги, координацион таъсирлашувда сув молекулаларининг қатнашишлиги исботланган;

коллаген : CuSO_4 бошланғич моляр нисбати ўзгариши билан комплекс таркибининг номуносиб ўзгаришлиги, концентрацияларнинг кенг диапазонда комплексларнинг таркиби 1:2 дан 2:1 нисбатгача ўзгаришлиги 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 бошланғич нисбатига ва ион табиатига боғлиқ равишда аниқланган;

пахтали ва пахта : полиэфир аралашмали тўқимачилик материалларини коллаген : CuSO_4 ва коллаген : CrCl_3 комплекслари билан итенсив ва барқарор бўйаш имконияти аниқланган, бўйаш шароитлари тақлиф қилинган.

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

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

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 бирикмаларнинг физик-кимёвий хоссаларини аниқланганлиги; коллагеннинг CuSO_4 ва CrCl_3 билан ҳосил қилган комплекс бирикмаларини тўқимачилик материалларини бўйш учун қўллашга хизмат қилади.

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

пахта тўқимачилик материалларини бўйш учун коллагеннинг металл комплекси асосидаги композиция «Рўзмагжон ота» МЧЖда 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 бўёқ сифатида ишлатиш имконини берган;

аралаш толали тўқимачилик материалларини бўйш учун коллагенни Cu^{2+} , Cr^{3+} ионлари билан комплекслари асосидаги композиция «Урганч бахмал» МЧЖ 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 бўйш 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, урта боб, хулоса, адабиётлар рўйхати ва иловадан иборат. Диссертациянинг ҳажми 108 бетни ташкил этади.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида ўқазилган тадқиқотларнинг долзарблиги ва зарурати 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 шарҳи» деб номланган биринчи бобида 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 тадқиқ қилиш усуллари» деб номланган иккинчи бобида тадқиқот объектларининг тавсифлари, сувли эритмаларда коллаген металл комплексларини олиш усуллари келтирилган. Коллагеннинг оралиқ металл ионлари билан комплексларини олиш учун FeSO_4 , CuSO_4 ёки $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$, CoCl_2 , CrCl_3 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, MgSO_4 тузлари ва 10% коллаген эритмалари тайёрланди. Хона температурасида конуссимон колбада турли нисбатдаги эритмаларни аралаштириш орқали ўзаро таъсир амалга оширилди. Аралаштиргандан 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 доимий массага келгунча қадар куритиш печида куритилди. Шу бобда коллаген металл комплексларини тадқиқ этиш усуллари ҳам баён этилган.

Диссертациянинг «Коллаген металл комплексларининг таркиби, тузилиши, хоссалари ва қўлланилиши» деб номланган учинчи бобида 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 температурасигача киздириб, аралаштириб турилди. Тери бўлаклари тўлиқ эритганидан 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 FeSO_4 , CoCl_2 , 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 табиатиға боғлиқлиги аниқланди (1-жадвал).

Темир, кобальт, хром ва никел каби оралиқ металлларнинг комплекс бирикмалари кичик унум билан (17-24%) ажралган. Кўриниб турибдики, коллаген эритмасининг таркибидаги электролитлар комплекс бирикма унумини пасайишиға олиб келади. Fe^{3+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} ионлари кимёвий элементлар даврий jadвалининг бир давриға 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 ион табиатига боғлиқлиги

Туз	Металл иони масса, г	Коллаген ва электролитлар масса, г	Металлкомплекс	
			Масса, г	Унум, %
FeSO ₄	0,15	0,2	0,06	17,1
CoCl ₂	0,15	0,2	0,08	22,9
CrCl ₃	0,13	0,2	0,08	24,2
Ni(NO ₃) ₂	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 соатда диализатордаги сувни алмаштириб коллаген эритмасини диализ қилдик. Диализ даражаси эритманинг солиштирма электр ўтказувчанлиги ва қуруқ қолдиқнинг масса улуши билан назорат қилинди.

Диализланган коллагеннинг CuSO₄ билан комплекс бирикмалари ҳар хил бошланғич нисбатларда синтез қилинди (2-жадвал).

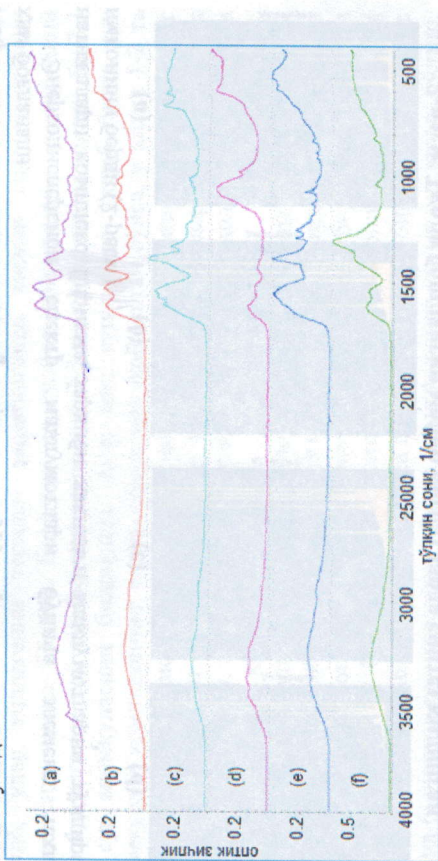
2-жадвал
Компонентларнинг бошланғич нисбати ва комплекс бирикманинг чиқиб унуми

CuSO ₄				Коллаген		Комплекс	
эритма, г	г	моль	эритма, г	г	моль	г	%
8	1.152	0.0072	2	0.12	0.0015	1.5227	119.7
6	0.864	0.0054	4	0.24	0.0030	1.2399	112.3
4	0.576	0.0036	6	0.36	0.0045	0.9106	97.3
2	0.288	0.0018	8	0.48	0.006	0.6669	86.6
1	0.144	0.0009	9	0.54	0.0068	0.5167	75.5

Жадвалдаги маълумотлардан кўриниб турибдики, CuSO₄ масса улушининг ортishi билан комплекснинг унуми ошади. Шу билан бирга, эритмаларнинг масса нисбати CuSO₄ : коллаген = 8:2 ва 6:4 бўлганда, комплекснинг массаси туз ва коллаген массалари йиғиндисидан катта бўлади. Бу шуни кўрсатадики, сувнинг бир қисми координацион боғланиш орқали комплексга боғланган. Коллаген ва металл ионларининг ўзаро таъсири характериини аниқлаш учун коллаген ва унинг металл комплексларини Фурье-ИК спектроскопик тадқиқотлари ўтказилди (1-расм).

Коллагеннинг Фурье-ИК спектрда 3224 см⁻¹ соҳада ассоциланган NH ва OH гуруҳларининг валент тебранишларининг ютилиш йўлқаларини, NH гуруҳининг деформацион тебранишлари 1558 см⁻¹ (амид II йўлкаси) ва 1396 см⁻¹ (амид III йўлкаси) соҳаларда аниқланди. 1296 ва 1259 см⁻¹ соҳалардаги

ютилиш йўлкалари ҳам δ_{NH} га тегишли, улар ν_{CO} билан ўзаро таъсири туфайли намоеён бўлади.



1-расм. Коллаген (e) нинг ва унинг Co²⁺ (a), Cr³⁺ (b), Cu²⁺ (c), Fe²⁺ (d), Ni²⁺ (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 йўлкаларига нисбатан силжиган. 3274 см⁻¹ соҳадаги коллагеннинг NH ва OH гуруҳлари валент тебранишларига тегишли бўлган ютилиш йўлкалари комплексларда паст частотали соҳага силжийди (3-жадвал). Ютилиш соҳасининг паст частотали соҳага силжиши азот ва кислотадан атомлари орқали бирикманинг координациясини назарда тутди. Кузатилган ўзгаришлар мис ионлари билан координацион таъсирлашууда коллагеннинг кислотадан мис ионлари ҳамда сувнинг кислотадан атомлари катнашганлигидан далолат беради.

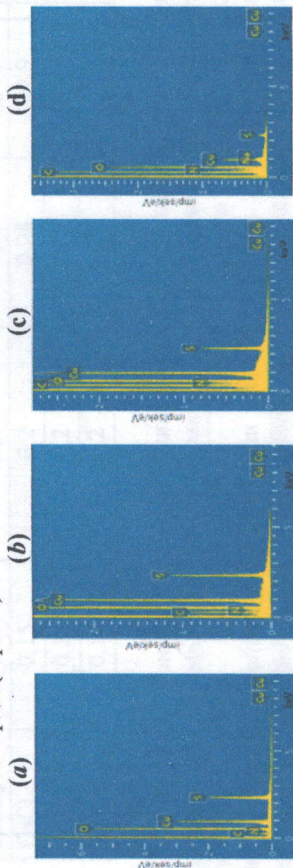
3-жадвал
Комплекслардаги NH ва OH гуруҳлари валент тебранишлари ютилиш йўлкасининг силжиш даражасини компонентларнинг бошланғич нисбатига боғлиқлиги

Коллаген, тўлқин сони, см ⁻¹	CuSO ₄ , тўлқин сони, см ⁻¹	Комплекс			
		Коллаген, моль	CuSO ₄ , моль	Тўлқин сони, см ⁻¹	
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⁻¹ соҳада янги ютилиш йўлкасига эга, бу, эҳтимол, -CO₂ ионнинг валент тебранишларига тегишли. Металл

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

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



2-расм. Турли бошланғич моляр нисбатларда синтез қилинган комплексларнинг элемент таркиби, 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 углевод атомлари ва 1,09 кислород атомлари тўғри келади. Элемент таҳлили натижаларига асосланиб, комплекслардаги атомлар сонининг нисбатини ва комплекснинг эмпирик формуласи аниқланди (4-жадвал).

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

CuSO_4 : қоллаген бошланғич нисбати (моляр : моль)	Комплексидаги атомлар сонининг нисбати C : N : O : S : Cu	Комплекснинг эмпирик формуласи
0.0009 : 0.0068	3.14 : 1 : 1.95 : 0.08 : 0.13	$(\text{C}_{3.1}\text{H}_x\text{NO}_{2.08}\text{S}_{0.08}\text{Cu}_{0.13})_y$
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	$(\text{C}_{3.7}\text{H}_x\text{NO}_{11.4}\text{S}_{0.85}\text{Cu}_{2.4})_y$

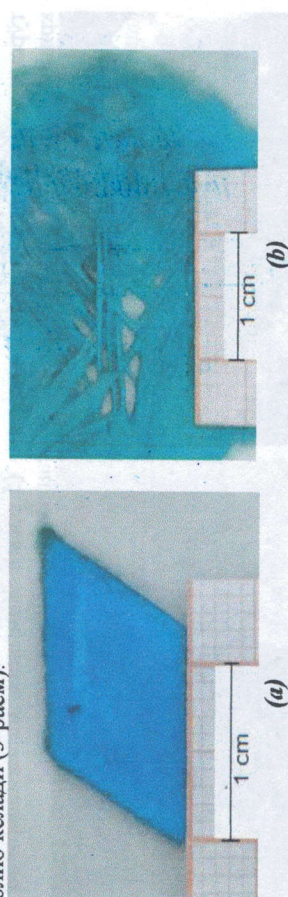
CuSO_4 : қоллаген комплексларида туз миқдори ортиши билан комплексда координацияланган мис ионларининг миқдори ортади. Комплекс таркибида олтингугурт борлиги сульфат ионларининг комплекс ионлар билан ион боғланишлар орқали боғланганлигини кўрсатади.

Комплексларда мис (II) ионига 0,4-0,6 олтингугурт атомлари ва 5,0-6,7 кислород атомлари тўғри келади (мис(II)-сульфатда битта мис ионига битта олтингугурт атоми ва тўртта кислород атоми тўғри келади). Бунда сульфат

ионларининг бошланғич миқдорининг 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 билдиради. Агар мис купоросига ўхшаб битта сув молекуласи комплекснинг ташқи сферасида жойлашган бўлса, у ҳолда 1-2 та сув молекуласи мисга лиганд сифатида боғланган. Комплексдаги миснинг координацион сони тўртга тенг, буни комплекс кристалларининг геометрик шакли тасдиқлайди. Комплекснинг қолган 2-3 лигандлари қоллагеннинг азот ва кислород атомлари ҳисобланади.

Бошланғич моддалар нисбатларининг кенг диапазонида синтез қилинган комплекснинг таркиби номуаносиб ўзгаради, комплекс бирикма таркибидаги ўзгаришлар диапазони кенг эмас. Шунинг учун комплекс бирикманинг унуми компонентларнинг бошланғич нисбатига қараб сезиларли даражада фарқ қилади. Қоллагеннинг миқдори ортқича олинганда, унинг бир қисми комплекс ҳосил бўлишида қатнашмайди, чўқади, комплекснинг унуми энг кичик бўлади. Мис(II)-сульфатнинг миқдори ортқича олинганда, комплекс бирикмасининг унуми деярли миқдорий бўлади.

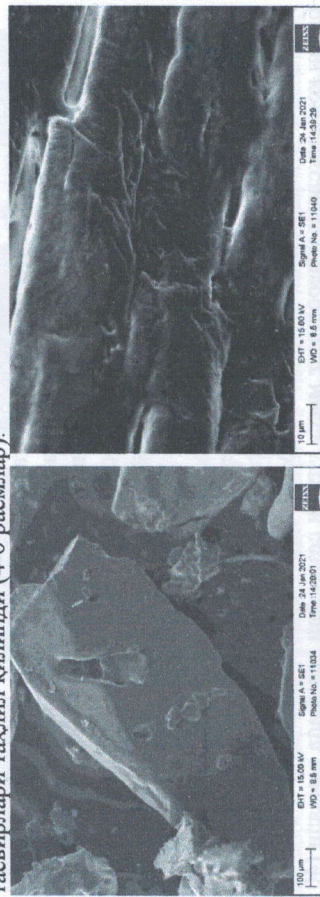
Бошланғич аралашмадаги компонентлар сонининг нисбати ўзгарганда, углевод атомлари сонининг озгина ўзгариши кузатилади. Шу билан бирга, умумий тенденция сақланиб қолади. Мис(II)-сульфат миқдорининг ортиши билан комплексдаги углеводнинг масса улуши сезиларли даражада камаяди (40 дан 15% гача), лекин битта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



3-расм. CuSO_4 : қоллаген (моляр : моль) = 0.0072 : 0.0015 (a); 0.0018 : 0.0060 (b) бошланғич нисбатларда синтез қилинган комплекс бирикма кристалларининг фотосуратлари.

3-расмдан кўриниб турибдики, мис (II)-сульфатнинг ортикача микродори билан синтез қилинган комплекс қатъий ромбик шаклга эга. Коллагеннинг ортикача микродори билан синтез қилинган комплекс игнасимон шаклига эга. Демак, комплекснинг филь-трланган эритмасини хона температурасида секин буғуланиши аниқ ромбли монокристалл олиш имконини беради. Комплекснинг акцептори полимер табиатига хос модда бўлишига қарамай, координацион сони 4 га тенг бўлган миснинг соф кристалл бирикмасини ҳосил қилишга эришилди. Шу муносабат билан комплекс бирикмалар морфологиясини СЭМ усули билан ўрганиш маълум қизиқиш уйғотади.

Эритмадан буглатиб ҳосил қилинган $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, коллаген ва уларнинг турли бошланғич нисбатларда синтез қилинган комплексларининг СЭМ тасвирлари таҳлил 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, сиртнинг ғадир-будирлик даражаси бир неча микрон. Унинг юзасида маълум интервалда микроёриқлар, чуқурлашишлар мавжуд. Кристалларнинг сирт морфологияси сувнинг буғланиши ва мис(II)- сульфат пентагидрати ҳосил бўлиши жараёнида шаклланади. Коллаген юзасининг морфология мис купуросига нисбатан кўпроқ ғадир-будирликка эга бўлган аморф жисминикини эслатади. Юзасидаги микроёриқлар туфайли пайдо бўладиган жуда юпка тўғрисида чичзиқларни сезиш мумкин (5-расм). Комплекс бирикмаларнинг кристаллари кўпроқ микроёриқлари бўлган аниқроқ шаклга эга.



5-расм. Коллагеннинг СЭМ-таъсири

Figure 1 consists of two scanning electron micrographs (SEM) of a polyimide film surface. Image (a) shows the surface after a 100 °C/1 h treatment, displaying a network of nanowires and some larger, irregular structures. Image (b) shows the surface after a 150 °C/1 h treatment, showing a similar network of nanowires but with more prominent, larger structures. Both images include technical data at the bottom: 10.0 kV, 5.00 kV, 8.5 mm, 1.50 μm, 14.52 Å, 2071, 11/04/2021.

Figure 10 consists of four SEM images labeled (a) through (d). Each image shows a different surface morphology of epoxy resin. Image (a) shows a relatively smooth surface with some small, dark, irregular particles. Image (b) shows a surface with larger, more prominent, and irregular particles. Image (c) shows a surface with a network of fibers and small particles. Image (d) shows a surface with a network of fibers and small particles, similar to (c) but with a different fiber distribution. Each image includes technical data and a 10 µm scale bar.

Image	Signal A	Beam	Pressure	Probe	Area	Time	Temp
(a)	Signal A = 5.81	Beam = 15.00 kV	Pressure = 1.568	Probe = 8.5 mm	Area = 15.81	Time = 15.81	Temp = 15.81
(b)	Signal A = 5.81	Beam = 15.00 kV	Pressure = 1.568	Probe = 8.5 mm	Area = 15.81	Time = 15.81	Temp = 15.81
(c)	Signal A = 5.81	Beam = 15.00 kV	Pressure = 1.568	Probe = 8.5 mm	Area = 15.81	Time = 15.81	Temp = 15.81
(d)	Signal A = 5.81	Beam = 15.00 kV	Pressure = 1.568	Probe = 8.5 mm	Area = 15.81	Time = 15.81	Temp = 15.81

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

$CuSO_4$: коллаген (моль : моль)

(a) - 0.0072 : 0.0015

(b) - 0.00054 : 0.0030

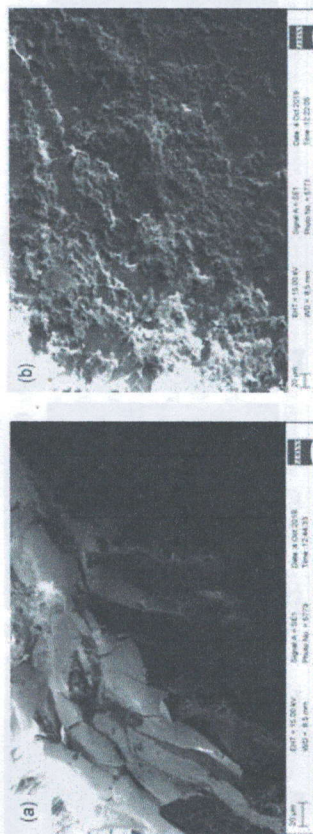
(c) - 0.0036 : 0.0045

(d) - 0.0018 : 0.0060

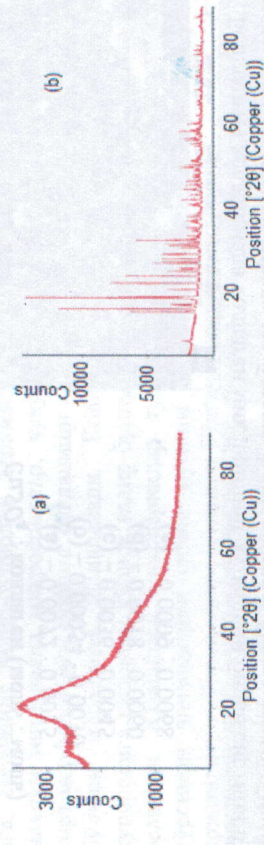
(e) $-0.0009 : 0.0068$

Бошланғич аралашмада коллаген микдोरининг кўпайиши билан сиртининг текислиниши сезиларли тарзда юз беради. Коллагеннинг бошқа тузлар билан хосил қилган координацион комплексларининг морфологиси 7-расмда келтирилган. Комплекс бирикмаларнинг сирт морфологиси уларнинг микроструктураси яқинлигини 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 талдиқотлар^{*} ўтказилди. Бошлангич компонентлар ва уларнинг комплекс бирикмаларининг рентген спектрлари олинди (8, 9-расм).



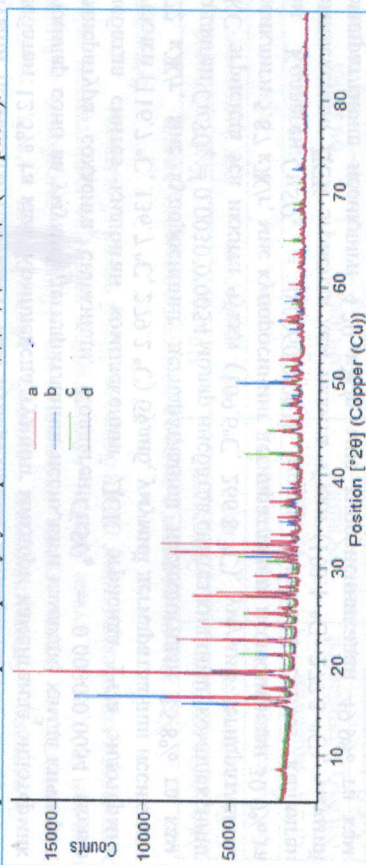
7-расм. Коллагеннинг CoCl_2 (a), FeSO_4 (b), CrCl_3 (c), $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ (d) билан координацион комплекслари морфологияси



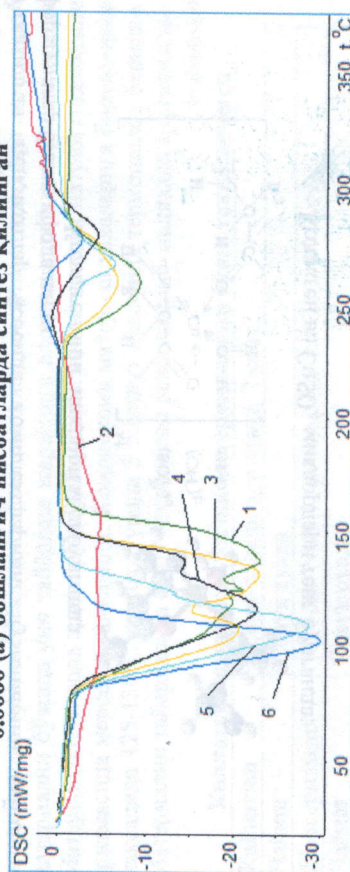
8-расм. Коллаген (a) ва $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (b) ларнинг рентген спектрлари.
8-расмдан кўриниб турибдики, коллаген деярли аморф, мис купуриси соф кристалли моддadir. Комплекс бирикмаларнинг кенг нисбатда юқори кристалликни намуналар бошланғич моддаларнинг кенг нисбатда юқори кристалликни саклайди. Комплекстаги коллаген микдори ортиши билан кристалл фаза рефлексининг интенсивлиги бироз пасаяди. Факат коллагеннинг микдори анча кўп бўлганда (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 термогравиметрия ва дифференциал сканирловчи калориметрия усуллари билан тадқиқ қилинди (10-расм).



9-расм. Комплексларнинг рентген спектрлари: CuSO_4 : коллаген (моль: моль) = 0.0072: 0.0015 (a); 0.0054: 0.0030 (b); 0.0036: 0.0045 (c); 0.0018: 0.0060 (d) бошланғич нисбатларда синтез қилинган



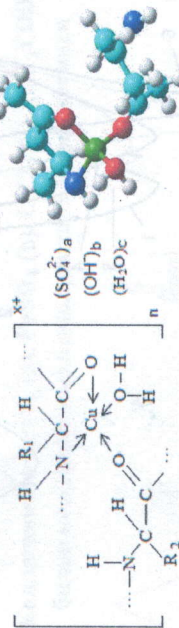
10-расм. ДСК эгриси: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1), коллаген (2), комплекслар, синтезда бошланғич моль нисбат CuSO_4 : коллаген = 0.0072: 0.0015 (3); 0.0054: 0.0030 (4); 0.0036: 0.0045 (5); 0.0018: 0.0060 (6)

Мис купуросининг ДСК эгрисида $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 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 ютиш билан ажралади. Кристаллизация сувининг бошинчи молекуласи юқориок температурада (260 °C) 1541 Ж/г иссиқлик ютилиши билан ажралади. Мис купуросининг умумий дегидратланиш иссиқлиги 8,38 кЖ/г.

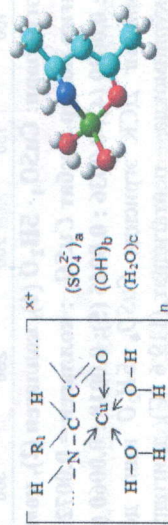
Коллагенни 400 °C гача қиздирганда кичик эндотермик эффект билан жараёнлар содир бўлади. Бу суяқланиш ва қуйи молекуляр бирикмалар ажралиши билан кечадиган қисман парчаланиш жараёнларидир.

Коллаген: $\text{CuSO}_4 = 0.0015:0.0072$ мольар нисбатда синтез қилинган координацион комплекснинг ДСК эгрисиде учта эндотермик минимум аниқ кўринади – 108.2°C , 131.5°C , 259.1°C . Бу комплекснинг дегидратланиш умумий иссиқлиги 7.33 кЖ/г , мис купоросининг дегидратланиш иссиқлигига нисбатан 12.5% га кам. Комплексте тузнинг микдори камайганда эндотермик чўққилар 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 эгрисиде учта эндотермик чўққиси (116.7°C , 136.7°C , 279.2°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 ДСК эгрисиде эса иккита чўққи (109.6°C , 266.8°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 эгрисиде ҳам иккита чўққи (103.1°C , 277.3°C), умумий дегидратланиш иссиқлиги 4.20 кЖ/г , мис купоросиникидан 49.9% га кам. Коллагеннинг микдори ортганда эндотермик чўққиларнинг кичик температурали соҳага силжиши ва дегидратланиш иссиқлигининг камайиши координацион боғланган сув молекулаларининг камайганлигини кўрсатади. Ўтказилган тадқиқотлар асосида комплексларнинг тузилишини қуйидаги формулалар билан ифодаланди.

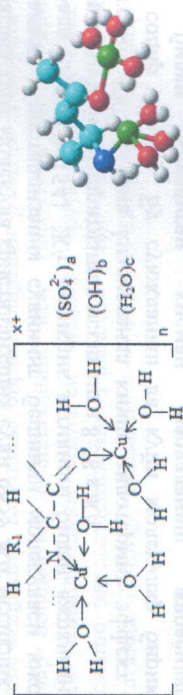
Коллагеннинг микдори мўл бўлганда:



Коллаген ва CuSO_4 микдорлари тенг бўлганда:



CuSO_4 нинг микдори мўл бўлганда:



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

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

5-жадвал

Хар хил шароитдаги металл комплексларнинг ранги

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

Коллагеннинг Cr^{3+} ва Cu^{2+} билан рангли комплекслари тўқимачилик материаллари учун бўёқлар сифатида синондан ўтказилди. Аралаш толали материални бўйшда уни тайёрлаш жараёнига алоҳида эътибор қаратиш лозим. Материал совун-сода эритмасида қайнатилади ва кейинчалик натрий гидроксиди эритмасида мерсеризацияланади. Комплексни материал тодаларига бириктириш максималда $125-130^\circ\text{C}$ температурада 3-5 минут давомида термоишлов берилди. Материални тайёрлаш ва бўйш технологик режимлари 6-жадвалда кўрсатилган.

6-жадвал

Коллаген комплекси билан материалларни бўйш технологияси

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

Бўйшнинг раволиги бўйланг намуналарнинг ташқи кўриниши тасвирлари билан, ранглarning барқарорлиги – совун-сода эритмасида ювилгандан кейин ранг интенсивлигининг ўзгариши ва намуна вазнининг йўқолиши билан баҳоланади. Пахта-полиэфир аралаш толали матони бўйш натижасида $\text{pH}=9$ да рангнинг энг яхши раволиги, $\text{pH}=7$ да рангнинг мустаҳкамлигига эришилди.

ХУЛОСА

1. Коллаген ва металл тузи эритмалари ўзаро таъсирлашганда, металл-полимер координацион бирикмаси ҳосил бўлади. Этанолда чўқтириб, қуритилгандан сўнг коллагеннинг Fe^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} ионлари билан кристалл комплекслари ҳосил бўлади. Бошланғич аралашмада коллаген микдори ортиши билан комплекс бирикманинг унуми пасаяди, коллагеннинг ортиқча микдори комплекс ҳосил қилишда қатнашмайди ва чўкмага тушади. Суюлтирилган 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 кислотадан азот атомлари, сувнинг кислотадан акцептор сифатида эса металл ионлари иштирок этади.

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

4. Коллаген ва коллагеннинг анча 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 тузлиш формуласи тақлиф этилди.

6. Коллагеннинг Cr^{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 $125-130^\circ\text{C}$ температурада 3-5 минут давомида термоишлов бериш комплекснинг материал толаларига мустахкам 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

Тема диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером B2019.2.PhD/K195.

Диссертация выполнена в Ташкентском институте текстильной и легкой промышленности. Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета (www.esri.uz, itlu-kengash) информационно-образовательном портале «ZiyouNET» (www.ziyounet.uz).

Научный руководитель:

Рафиков Аҳдам Салимович
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Кульшикин Валентин Олегович
доктор химических наук, профессор
Бекчанов Давронбек Жуманазарович
доктор химических наук, доцент

Ведущая организация:

Ташкентский химико-технологический институт

Защита диссертации состоится 24 хII 2021 года в 16⁰⁰ часов на заседании Научного совета DSc.03/30.09.2020.K.82.02 при Чирчикском государственном педагогическом институте Ташкентской области (Адрес: 111720, Ташкентская область, г. Чирчик, ул. Амир Темур, 104. Тел.: (0370) 716-68-05, факс: (0370) 716-68-11; e-mail: tvchdpr_k.kengash@mail.uz).

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

Автореферат диссертации разослан « 13 » хII 2021 года.

(реестр протокола рассылки № 8 от « 13 » хII 2021 года).



доктор философских наук (PhD)
Э.З. Зиядуллин
Председатель научного семинара при научном совете по присуждению ученых степеней, д.х.н., профессор

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 распространенным 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 Узбекистан². 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

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

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 технологий республики. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий 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, Cini G., Afkhami F.A., García-Tejón J.P., Sogenson A.E., Ергожин Е.Е. и др. Исследования коллагеновых биоматериалов провели Tang K., Proskop D.J., Тихонова Ю.В., Yanting 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 ученые. Исследования этих ученых 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 ОТ-Ф-7-16 «Получение, свойства и применение термопластопластов и слоистых материалов с использованием местных сырьевых ресурсов» (2017-2020 гг.) и А-12-9 «Получение волокнистых 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 комплексных 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 аминогруппой коллагена с ионами переходных металлов; определении состава, химического и геометрического строения, кристаллической структуры синтезированных полимерных комплексных соединений.

Практическая значимость результатов исследований заключается в определении способа синтеза растворимых в воде, цветных металлокомплексов коллагена, физико-химических свойств комплексов; указании возможностей

применения комплексов коллагена с CuSO_4 и 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 «Рузматжон 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 Cu^{2+} , Cr^{3+} для крашения смесевых 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 результатов анализов по источникам опубликованных работ, связанных с темой диссертации. Анализируются исследования по синтезу, свойствам и применению координационных комплексов полимеров и металлов.

Во второй главе диссертации «Материалы и методика получения, исследований свойств металлокомплексов коллагена» приведены

характеристики объектов исследований, методы получения комплексов коллагена с металлами с использованием водных растворов. Для получения комплексов коллагена с ионами переходных металлов приготовили растворы солей FeSO_4 , CuSO_4 или $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$, CoCl_2 , CrCl_3 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, MgSO_4 и 10%-ный раствор коллагена. Взаимодействие осуществляли 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 исследований физико-химических свойств металлокомплексов коллагена.

В третьей главе «Состав, строение, свойства и применение металлокомплексов коллагена» обсуждены результаты исследований 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 FeSO_4 , CoCl_2 , 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 иона металла, г	Масса коллагена и электролитов, г	Металлокомплекс	
			Масса, г	Выход, %
FeSO_4	0,15	0,2	0,06	17,1
CoCl_2	0,15	0,2	0,08	22,9
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 небольшими выходами (17-24%). Видимо, электролиты, содержащиеся в растворе коллагена, приводят к уменьшению выхода комплексного соединения. Ионы Fe^{3+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , 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 комплекссообразования. 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 CuSO_4 при разных исходных соотношениях (табл. 2).

Таблица 2
Исходные соотношения компонентов и выход комплексного соединения

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
					75.5

Как видно из данных таблицы с увеличением массовой доли CuSO_4 возрастает выход комплекса. Причем, при массовом соотношении растворов 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.

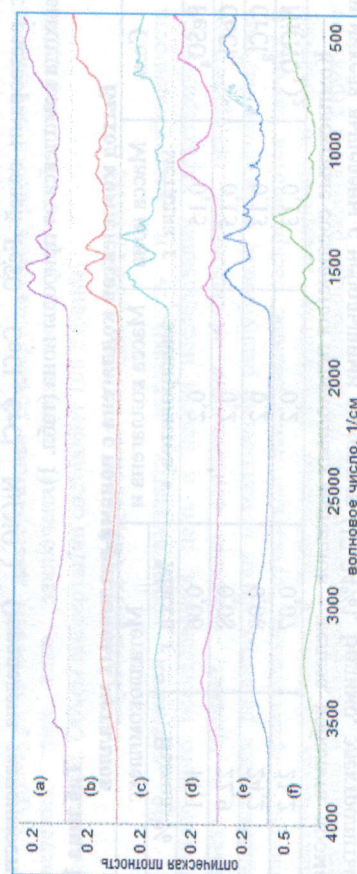


Рис. 1. Фурье-ИК спектры коллагена (e) и его комплексов с Co^{2+} (a), Cr^{3+} (b), Cu^{2+} (c), Fe^{2+} (d) и Ni^{2+} (f)

В Фурье-ИК спектре коллагена обнаружены полосы поглощений валентных колебаний ассоциированных NH и OH групп в области 3224 cm^{-1} , деформационных колебаний NH при 1558 cm^{-1} (полоса амид II) и при 1396 cm^{-1} (полоса амид III). Полосы поглощений при 1296 и 1259 cm^{-1} тоже относятся к δ_{NH} , обусловленных взаимодействием с ν_{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 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, cm^{-1}	CuSO_4 , волновое число, cm^{-1}	Комплекс	
		Коллаген, моль	Волновое число, cm^{-1}
3274	3112	0.0068	3264
		0.0060	3183
		0.0045	3165
		0.0030	3120
		0.0015	3116

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

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

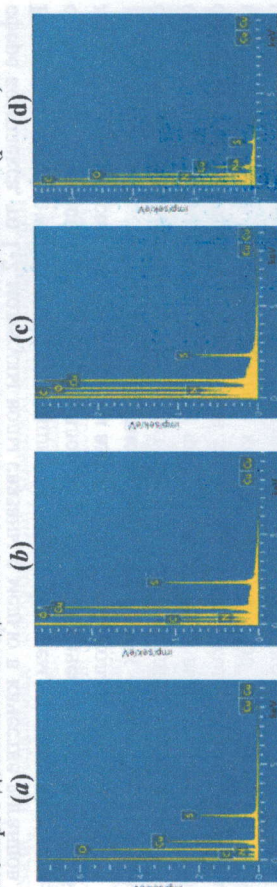


Рис. 2. Элементный состав комплексов, синтезированных при исходных молярных соотношениях коллаген: CuSO_4 :

a) 0.0015 : 0.0072; b) 0.0030 : 0.0054; c) 0.0045:0.0036; d) 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 CuSO_4 :коллаген (моль:моль)	Соотношение числа атомов в комплексе, $\text{C}:\text{N}:\text{O}:\text{S}:\text{Cu}$	Эмпирическая формула комплекса
0.0009:0.0068	3.14 : 1 : 1.95 : 0.08 : 0.13	$(\text{C}_{3.1}\text{H}_x\text{N}_{0.2}\text{S}_{0.08}\text{Cu}_{0.13})_y$
0.0018:0.0060	3.23 : 1 : 2.12 : 0.09 : 0.15	$(\text{C}_{3.2}\text{H}_x\text{N}_{0.2}\text{S}_{0.09}\text{Cu}_{0.15})_y$
0.0036:0.0045	3.39 : 1 : 2.81 : 0.13 : 0.26	$(\text{C}_{3.4}\text{H}_x\text{N}_{0.2}\text{S}_{0.13}\text{Cu}_{0.26})_y$
0.0054:0.0030	3.48 : 1 : 5.92 : 0.37 : 0.92	$(\text{C}_{3.5}\text{H}_x\text{N}_{0.5}\text{S}_{0.37}\text{Cu}_{0.92})_y$
0.0072:0.0015	3.69 : 1 : 11.41 : 0.85 : 2.35	$(\text{C}_{3.7}\text{H}_x\text{N}_{1.4}\text{S}_{0.85}\text{Cu}_{2.4})_y$

В комплексах 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 его количество не участвует в комплексообразовании, 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 комплексообразователя, 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 аминокислотных остатков коллагена, участвующих в комплексообразовании. В целом состав и микроструктура комплекса «полимер-металл» изменяется, что приводит к изменению геометрической формы формируемых кристаллов (рис. 3).

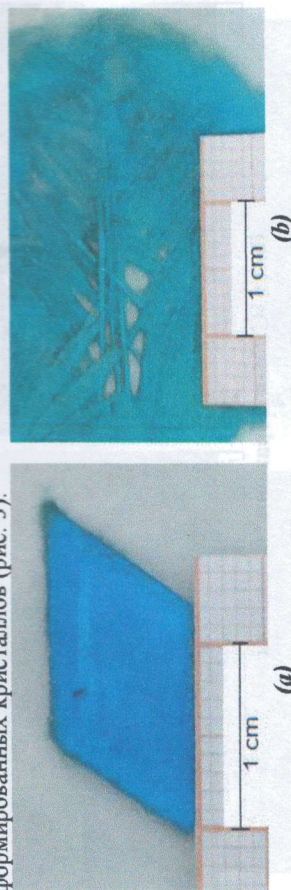


Рис. 3. Фотоизображения кристаллов комплексного соединения, синтезированного при исходном соотношении CuSO_4 :коллаген (моль:моль) = 0.0072:0.0015 (a); 0.0018:0.0060 (б).

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).

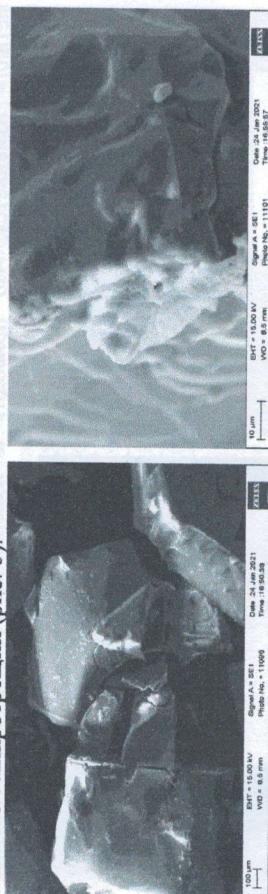


Рис. 5. СЭМ-изображение коллагена

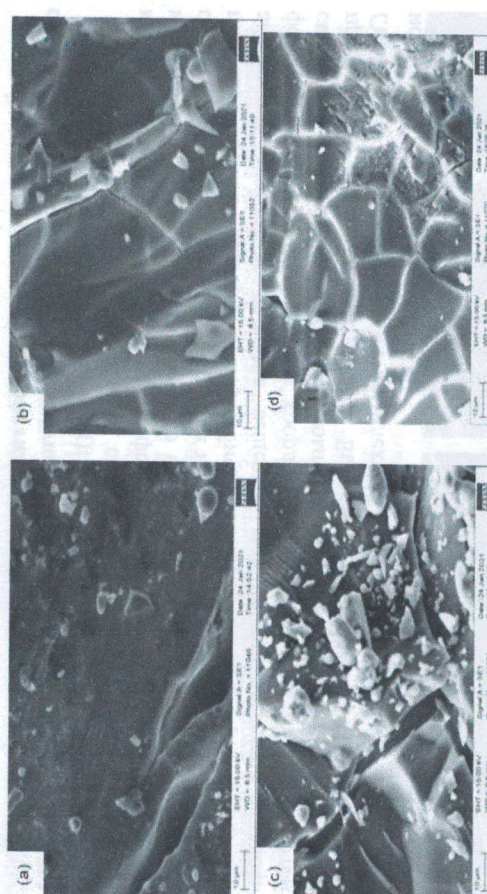


Рис. 6. СЭМ изображения кристаллов комплекса.

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).

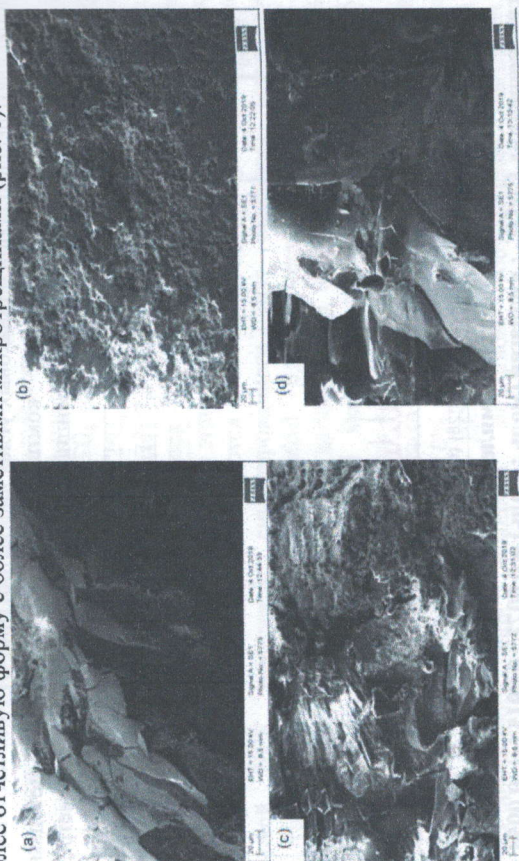


Рис. 7. Морфология координационных комплексов коллагена с CoCl_2 (a), FeSO_4 (b), CrCl_3 (c), $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ (d)

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

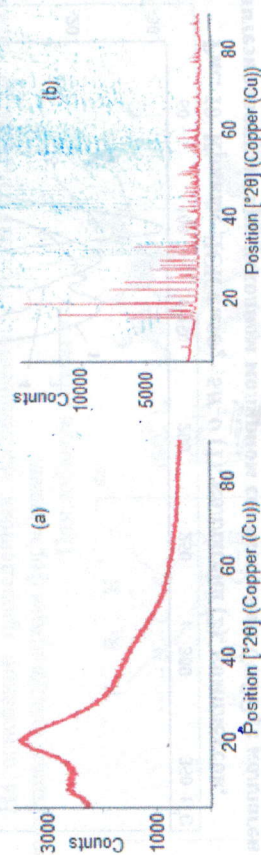


Рис. 8. Рентгеновский спектр коллагена (a) и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (б)

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 незначительно уменьшается. Лишь при значительном избытке коллагена (при соотношении CuSO_4 : коллаген = 0.0009 : 0.0068) образец превращается в аморфное вещество. Примечательно 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).

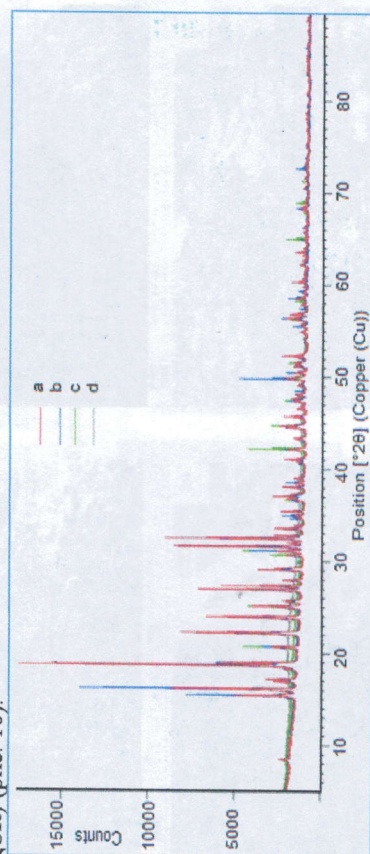


Рис. 9. Рентгеновские спектры комплексов, синтезированных из исходных соотношениях CuSO_4 : коллаген (моль : моль) = 0.0072 : 0.0015 (a); 0.0054 : 0.0030 (b); 0.0036 : 0.0045 (c); 0.0018 : 0.0060 (d).

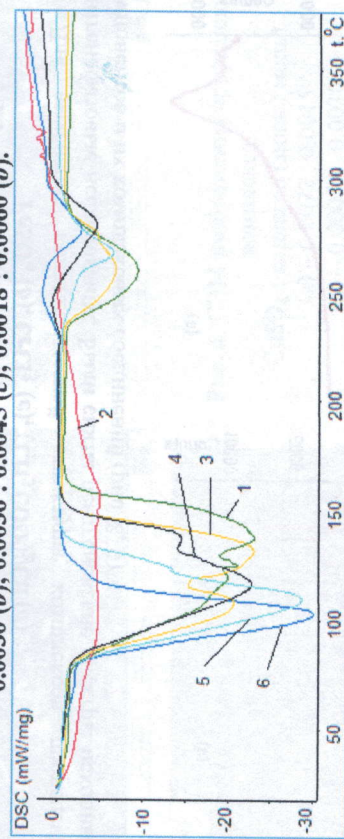
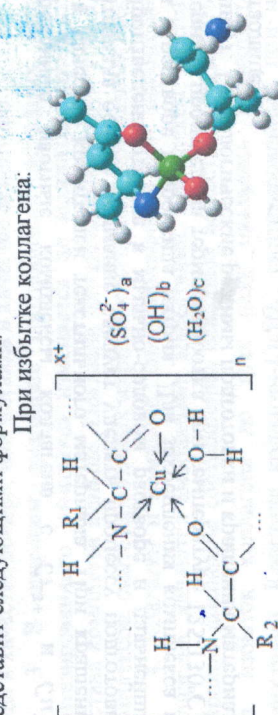


Рис. 10. Кривые ДСК $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1), коллагена (2), комплексов, синтезированных при исходном молярном соотношении CuSO_4 : коллаген = 0.0072:0.0015 (3); 0.0054:0.0030 (4); 0.0036:0.0045 (5); 0.0018:0.0060 (6)

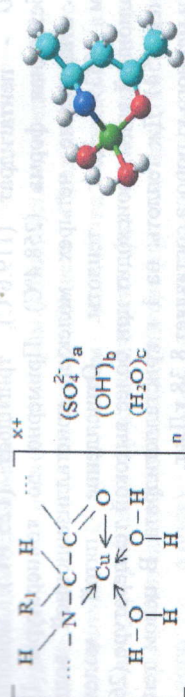
На кривой ДСК медного купороса хорошо видны этапы дегидратации $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - пентагидрат (119.6°C), тригидрат (125.1°C), моногидрат (137.5°C), безводная форма (258.4°C). Примерно до температуры 150°C происходит отщепление четырех молекул кристаллизационной воды с поглощением 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 незначительным эндотермическим эффектом. Это процессы плавления и частичного разложения полимера с выделением низкомолекулярных веществ. На кривой ДСК координационного комплекса, синтезированного при исходном молярном соотношении коллаген : 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 : 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 : 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 : 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.

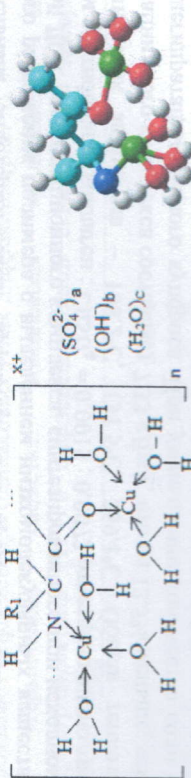
На основании проведенных исследований строения комплексов можно представить следующими формулами.



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
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ +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 $125-130^\circ\text{C}$, в течение 3-5 минут. Технологические режимы подготовки и крашения материала приведены в таблице 6.

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 $125-130^\circ\text{C}$, 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 смесовой ткани хлопок-полиэфи́р, наилучшая равномерность окраски была достигнута при $\text{pH} = 9$, а прочность окраски при $\text{pH} = 7$.

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 комплексообразовании 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 кислорода, азота коллагена и кислорода 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.

4. Коллаген и комплекс, синтезированный при значительном избытке 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

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

5. В комплексах коллаген- CuSO_4 с увеличением количества коллагена уменьшается количество координированной воды и теплота дегидратации до 50% по сравнению с теплотой дегидратации 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 Cr^{3+} и Cu^{2+} рекомендованы в качестве красителей хлопкового и смешанного (хлопок-полиэфир) текстильного материала. Мерсеризация материала в растворе щелочи, произведение термообработки окрашенных образцов при температуре 125-130°C, в течение 3-5 минут способствует закреплению комплекса на волокнах материала.

$$\lambda = \text{Hq}$$

ABSTRACT

The article describes the synthesis and properties of metal complexes of natural polymers. The complexes of collagen with CuSO_4 and Cr^{3+} are studied. The results of Fourier-IR, energy-dispersive X-ray, X-ray phase, and DSC analysis are presented. The complexes are recommended as dyes for cotton and mixed (cotton-polyester) textile materials. The effect of alkali treatment and thermal treatment at 125-130°C for 3-5 minutes on the fixation of the complexes on the fibers is studied.

В статье описаны синтез и свойства комплексов металлов с натуральными полимерами. Изучены комплексы коллагена с CuSO_4 и Cr^{3+} . Приведены результаты анализа методом Фурье-ИК, энергодисперсионного спектра, рентгенофазового и ДСК.

Комплексы рекомендованы в качестве красителей хлопкового и смешанного (хлопок-полиэфир) текстильного материала. Изучено влияние мерсеризации материала в растворе щелочи и термообработки образцов при температуре 125-130°C в течение 3-5 минут на закрепление комплекса на волокнах материала.

В статье описаны синтез и свойства комплексов металлов с натуральными полимерами. Изучены комплексы коллагена с CuSO_4 и Cr^{3+} . Приведены результаты анализа методом Фурье-ИК, энергодисперсионного спектра, рентгенофазового и ДСК.

Комплексы рекомендованы в качестве красителей хлопкового и смешанного (хлопок-полиэфир) текстильного материала. Изучено влияние мерсеризации материала в растворе щелочи и термообработки образцов при температуре 125-130°C в течение 3-5 минут на закрепление комплекса на волокнах материала.

В статье описаны синтез и свойства комплексов металлов с натуральными полимерами. Изучены комплексы коллагена с CuSO_4 и Cr^{3+} . Приведены результаты анализа методом Фурье-ИК, энергодисперсионного спектра, рентгенофазового и ДСК.

Комплексы рекомендованы в качестве красителей хлопкового и смешанного (хлопок-полиэфир) текстильного материала. Изучено влияние мерсеризации материала в растворе щелочи и термообработки образцов при температуре 125-130°C в течение 3-5 минут на закрепление комплекса на волокнах материала.

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 abstract of the thesis in three languages (Uzbek, Russian, English (summary)) is posted on the website of the Scientific Council (www.cspi.uz.ilmiy-kengash/) of the information and educational portal **Zivonet** (www.zivonet.uz/).

Rafikov Adham
Doctor of Chemical Sciences

Kudishkin Valentin
Doctor of Chemical Sciences

Tashkent Chemical Technology Institute

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; e-mail: tvchdki.k.kengash@dumail.uz).



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

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 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, CuSO_4 , coordination compounds based on them, cotton and polyester textile materials.

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 Ruznmaton Ota (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 Bakhtal (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., Кадирова Н.Р. Получение и состав комплексов сульфата меди (II) с коллагеном // Россия University: Химия и биология 4 (82), 2021. С. 69-76.
2. Садикова Д.Б., Рафиқов А.С., Турсункулов О.М., Сойбובה Д.Б. Синтез и структура координационных комплексов иона меди с коллагеном // Химия и химическая технология. 2021, №1. С. 26-31.
3. Dildora Sadiqova, 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., Рейимов А.Ф., Алиханова 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 келажаги" 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, таълим, ишлаб чиқариш интеграциялашуви шароитида пахта тозалаш, тўқимачилик, енгил саноат, 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. 184-185.

12. Садикова Д.Б., Рафиқов А.С. Синтез и состав комплекса 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 // Инновационная техника в технологиях атроф 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, таълим, ишлаб чиқариш интеграциялашуви шароитида пахта тозалаш, тўқимачилик, енгил саноат, матбаа ишлаб чиқариш инновацион технологиялари долзарб муаммолари ва уларнинг ечими Республика илмий – амалий анжумани мақолалар тўплами 24 сентябрь 2020 йил. Тошкент. ТТЭСИ. 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». Иванова-2020, С. 222-227. 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, таълим, ишлаб чиқариш интеграциялашуви шароитида пахта тозалаш, тўқимачилик, енгил саноат, матбаа ишлаб чиқариш инновацион технологиялари долзарб муаммолари ва уларнинг ечими Республика илмий – амалий анжумани мақолалар тўплами, 2019 йил. Тошкент. ТТЭСИ. 310-313 б.

19. Садикова Д.Б., Рафиков А.С., Каримов С.Х., Набиев Н.Д., Хакимова М.Ш. Получение, свойства и применение в текстильных материалах привитых сополимеров природных полимеров // Тезисы докладов: Современные достижения химической технологии в производстве текстиля, синтеза и применения химических продуктов и красителей. Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием. Октябрь, 2019 год. Санкт-Петербург. С. 45-46.

20. Садикова Д.Б., Рафиков А.С., Сойбова Д.Б. Металл ионларнинг коллаген билан металлокомплексларини тахлили // Машинануосликнинг долзарб муаммолари ва уларнинг ечими. Академик Х.Х.Усмонхўжаев таваллудининг 100 йиллигига бағишланган илмий-амалий конференцияси мақолалар тўплами. 20-21 ноябр, 2019 йил. 359-361 б.

Автореферат “Ўзбекистон тўқимачилик журнали” илмий-техникавий журнали тахририятида 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. Адади 60. Буюртма №89.
ТТЭСИ босмахонасида чоп этилди.
Тошкент шаҳри, Шохжаҳон кўчаси, 5 уй.