




UO'K: 512:541.64.539

OKSALIL XITOZAN SINTEZI
СИНТЕЗ ОКСАЛИЛ ХИТОЗАНА
SYNTHESIS OF OXALIL CHITOSAN

Karimov Sherali Xasanovich 
Farg'ona davlat universiteti, kimyo kafedrası o'qituvchisi

Annotatsiya

Xitozanning ikki asosli karbon kislotalar bilan o'zaro ta'sir mahsulotlari odatda qattiq va gidrogel membranalarini tayyorlash uchun foydalaniladi. Tadqiqotimizda xitozan va oksalat kislotaning o'zaro ta'siri uchun qattiq holatdagi moddalarning yuqori harorat hamda siljish deformatsiyalari sharoitidan farqli ravishda eritma muhitida olib borishni maqsad qildik. Ushbu reaksiya birikish/eliminirlash mexanizmi bo'yicha borib, aminoguruhlarining amid funksiyasi qayta tiklanadi va amidlar hosil bo'ladi. Xitozan va olingan mahsulot oksalil xitozanning infraqizil spektrlari, rentgen fazaviy diffraktogrammalari, elektron mikroskopdagi tasvirlari taqqoslanganda reaksiyaning yetarli darajada amalga oshganligi ma'lum bo'ldi. Deatsetillanish darajasi 89 % bo'lgan xitozanning oksalat kislotaga N-atsillash reaksiyasi 70 °C da, 24 soat davomida olib borilishi optimal sharoit ekanligi hamda olinadigan mahsulot unumi 59,5% ni tashkil etishi aniqlandi.

Аннотация

Продукты взаимодействия хитозана с двухосновными карбоновыми кислотами обычно используются для приготовления твердых и гидрогелевых мембран. В нашем исследовании мы поставили цель провести взаимодействие хитозана и оксалево́й кислоты в растворе, в отличие от условий высокой температуры и сдвиговых деформаций твердых веществ. Эта реакция протекает через механизм соединения/элиминации, при котором восстанавливается амидная функция аминогрупп, в результате чего образуются амиды. Инфракрасные спектры хитозана и полученного продукта, оксалил хитозана, а также рентгеновские фазовые диффрактограммы и изображения с электронного микроскопа показали, что реакция прошла в достаточной степени. Также было установлено, что оптимальные условия для реакции N-ацетилирования оксалево́й кислоты с хитозаном (со степенью деацетилирования 89%) составляют 70 °C в течение 24 часов, при этом выход продукта составляет 59,5%.

Abstract

The products of the interaction of chitosan with dicarboxylic acids are typically used for the preparation of solid and hydrogel membranes. In our study, we aimed to conduct the interaction of chitosan and oxalic acid in a solution environment, as opposed to the conditions of high temperature and shear deformation of solid-state substances. This reaction proceeds through a combination/elimination mechanism, where the amine groups' amide function is restored, resulting in the formation of amides. The infrared spectra of chitosan and the obtained product, oxalil chitosan, as well as the X-ray phase diffraction patterns and images from an electron microscope, indicated that the reaction had occurred to a sufficient extent. It was also determined that the optimal conditions for the N-acylation reaction of oxalic acid with chitosan (with a deacetylation degree of 89%) are at 70 °C for 24 hours, yielding a product efficiency of 59.5%.

Kalit so'zlar: xitozan, oksalat kislotaga, modifikatsiya, N-atsil hosila, infraqizil spektr, rentgen fazaviy diffraktometr, SEM tahlil.

Ключевые слова: хитозан, оксалево́я кислота, модификация, N-ацил производное, инфракрасный спектр, рентгеновский фазовый диффрактометр, SEM-анализ.

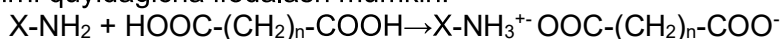
Key words: chitosan, oxalic acid, modification, N-acyl derivative, infrared spectrum, X-ray phase diffractometer, SEM analysis.

KIRISH

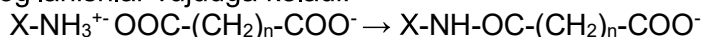
Xom ashyolardan xitin va xitozan ajratib olish, ular asosida tirik organizmlar uchun zararsiz, biologik jihatdan moslashuvchan, bioparchalanuvchan bo'lgan hosilalar sintez qilish ishlari jadallik bilan amalga oshirilmoqda. Xitin va xitozan asosida olingan birikmalar mikroblar, bakteriya hamda zamburug'larga qarshi ham yuqori faolliklarni namoyon qiladi. Bundan tashqari, ularning g'ovakli gidrogellar, aerogellar va sorbent xususiyatli hosilalari ham mavjud [1].

ADABIYOTLAR TAHLILI VA METODOLOGIYA

Xitozanning ikki asosli karbon kislotalar bilan o'zaro ta'sir mahsulotlari odatda qattiq va gidrogel membranalarini tayyorlash uchun foydalaniladi. Xitozan va dikarbon kislotalar uchun umumiy erituvchining yo'qligi sababli, ularning qattiq fazali o'zaro ta'sirini yuqori bosim va siljish deformatsiyalari bilan birgalikda amalga oshiriladi [1,2,3]. Xitozan (X) hamda to'yingan dikarbon kislotalar orasidagi ta'sirni quyidagicha ifodalash mumkin:



Lekin ushbu jarayonda yuqori haroratlarda va siljish deformatsiyalari sharoitida hosil bo'lgan tuz ko'prik bog'lanishlarining suvsizlanishi natijasida xitozan makromolekulalari va dikarbon kislota qoldiqlari o'rtasida amid bog'lanishlar vujudga keladi:



Yuqoridagi reaksiyaning unumi foydalaniladigan dikarbon kislota alkil zanjirining uzunligiga va karboksil guruhlarning kislotaliligiga bog'liq [2,3,4].

Xitozanni N-atsillanish reaksiyalari karbon kislotalar, kislota angidridlari hamda atsil galogenidlar ishtirokida amalga oshiriladi [5,7]. Tadqiqotimiz davomida oksalat kislotalardan foydalanib xitozanning N-atsil hosilasi sintez qilindi. Ushbu reaksiya birikish/eliminirlash mexanizmi bo'yicha borib, aminoguruhlarning amid funksiyasi qayta tiklanadi va amidlar hosil bo'ladi. Ularning barqarorligi esa atsil karbonillarga qaraganda yuqori, chunki N atomidagi toq elektron juftlarning karbonil π sistemasiga rezonans lokallanishi sodir bo'ladi [6,8].

Reaksiya mahsuloti unumining vaqtga bog'liqligi. Deatsetillanish darajasi 89% bo'lgan xitozandan 500 mg miqdori sirka kislotasini 2% li eritmasiga solindi. To'liq eritish uchun og'zi yopiq kolbada magnitli aralastirgich yordamida 30 minut (40 °C harorat) davomida aralastirildi. So'ngra ustiga 300 mg miqdorda qattiq holatdagi oksalat kislotalardan qo'shildi. Harorat 60 °C ga ko'tarildi va jarayon 24 soatdan so'ng to'xtatildi. Reaksiyon aralashma 15 daqiqa davomida xona haroratida tindirildi. Olingan cho'kmani filtrlab, etil spirti bilan bir necha bor yuvildi hamda 40 °C haroratda o'zgarmas massaga kelgunicha pechda quritildi. Olingan massa 0,321 gr, unum 55,3% ni tashkil etdi.

Shuningdek reaksiya mahsulotini unumining vaqtga bog'liqligini o'rganish maqsadida tajribalarni 16; 20; 28 soat davomida ham olib borildi. Olingan natijalar quyidagicha:

16 soat = 0,264 g (45,5%) mahsulot;

20 soat = 0,283 g (48,7%) mahsulot;

28 soat = 0,305 g (52,5%) mahsulot olindi.

Reaksiya mahsuloti unumining haroratga bog'liqligi. 500 mg xitozanni (DDA=89%) 2% li sirka kislota eritmasida 30 minut (40 °C harorat) magnitli aralastirgich yordamida eritib olindi. Ustiga 300 mg miqdorda qattiq holatdagi oksalat kislotalardan qo'shildi. Harorat 70 °C ga ko'tarildi va jarayon 24 soatdan so'ng to'xtatildi. Reaksiyon aralashmani 15 daqiqa davomida xona haroratida tindirildi. Olingan cho'kmani filtrlab, etil spirti bilan bir necha bor yuvildi hamda 40 °C haroratda o'zgarmas massaga kelgunicha pechda quritildi. Olingan massa 0,396 gr; unum 59,5% ni tashkil etdi.

Yuqoridagi tajriba 50; 60; 80 °C haroratlarda ham olib borildi.

50 °C haroratda = 0,355 (53,3%) mahsulot;

60 °C haroratda = 0,369 g (55,4%) mahsulot;

80 °C haroratda = 0,89 g (58,4%) mahsulot olindi.

IQ-spektrlar – IRTracer-100 (SHIMADZU, 2017. 4000-500 cm^{-1}) Perkin Elmer Spectrum IR (4000-650 cm^{-1}), INVENIO S (BRUKER, 2021. 4000-400 cm^{-1}) yordamida olindi.

Rentgen fazali diffraktogrammlar (XRD) – xitozan va oksalil xitozan uchun *XRD-Mini Flex-600 2021 (Rigaku, Yaponiya) Rentgen diffraktometri* yordamida olindi. $CuK\alpha_1 - \alpha_2$ ($K\alpha_1 \alpha_2$ nisbati 50%) radiatsiya ($\lambda = 0.15406$ nm, 40 kV, 30 mA, skanerlash diapazoni xitozan uchun 0° - 60°, xitozanning N-atsil hosilasi uchun 0° - 80° gacha, skanerlash tezligi 2°/min va qadam uzunligi 0,05° da amalga oshirildi.

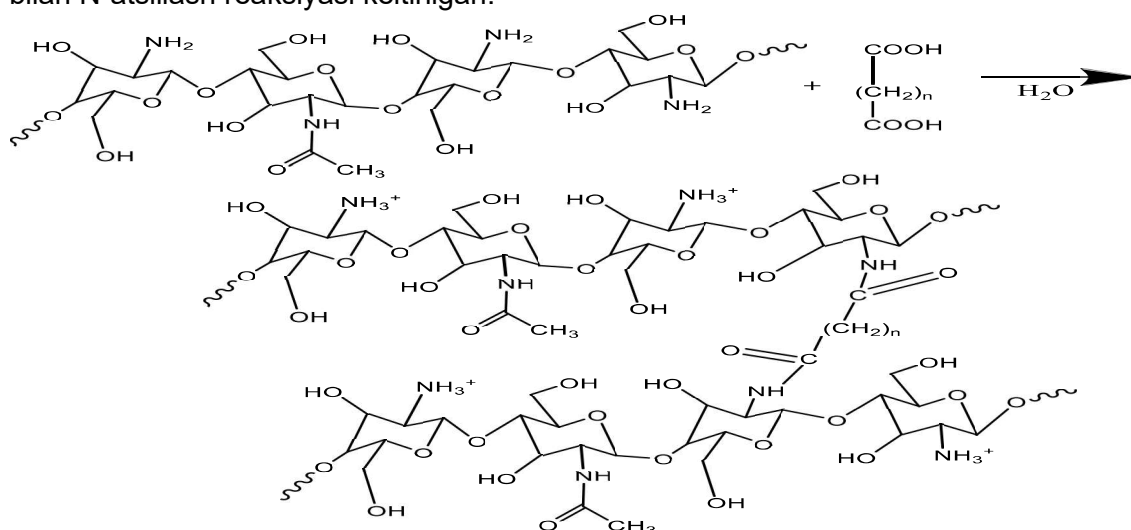
Skanerlovchi elektron mikroskop (SEM) – xitozan, sintez qilingan xitozan N-atsil hosilasining morfologiyasi *SEM - EVO MA 15 (Zeiss, Germaniy)* yordamida amalga oshirildi. Tajribalar elektron skanerlash mikroskopida quyidagi tarzda amalga oshirildi. Namuna tayyorlash

KIMYO

jarayonini amalga oshirish uchun metall qotishmasidan yasalgan dumaloq ushlagichga sinov namunasining kukuni surtildi, uning ustiga ikki tomonlama yopishqoq yuzasi bo'lgan alyuminiy folga yoki alohida namunadagi parcha (5x5 mm o'lchamda) yopishtirildi. Keyin ushbu ushlagich mikroskopning ob'ektiga o'rnatildi. O'lchov paytida 16,00 kV kuchlanishli tezlashtiruvchi kuchlanish (EHT - Extra High Tension) qo'llanildi, ish masofasi (WD - working distance) 8,5 mm. Tasvirlar Smart SEM dasturi yordamida 500 - 10 mikrongacha bo'lgan turli xil o'lchamlarda amalga oshirildi. Tadqiqot davomida namuna stendga o'rnatildi va purkagich (*Q150R ES Plus, United Kingdom*) yordamida yupqa (5 nm) qalinlikda o'tkazuvchan kumush qatlam bilan qoplangan.

NATIJARLAR VA MUHOKAMA

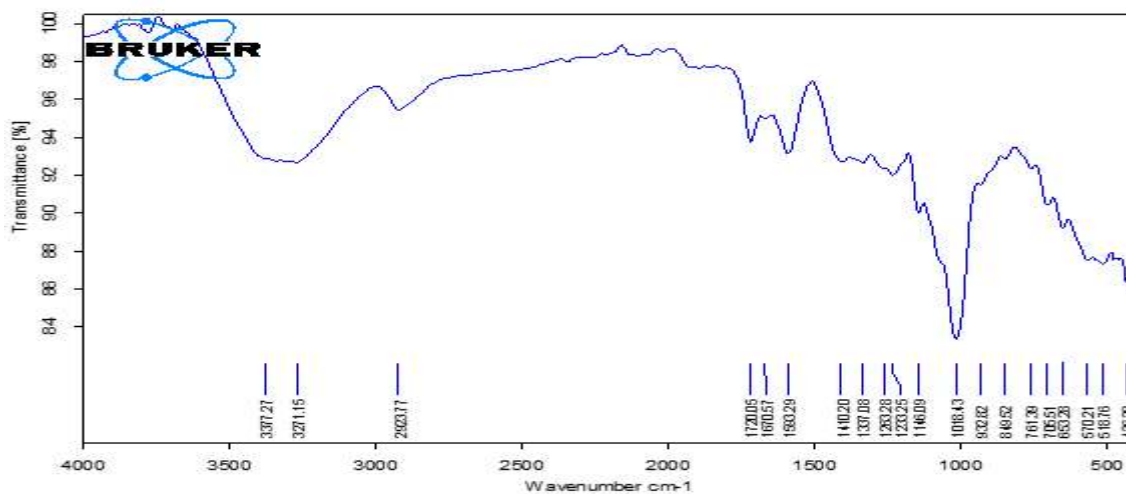
Tadqiqotimizda xitozan va to'yingan ikki asosli kislotalarning o'zaro ta'siri uchun qattiq holatdagi moddalarning yuqori harorat hamda siljish deformatsiyalari sharoitidan farqli ravishda eritma muhitida olib borishni maqsad qildik. Quyida (1-rasm) xitozanning to'yingan ikki asosli kislotalar bilan N-atsillash reaksiyasi keltirilgan:



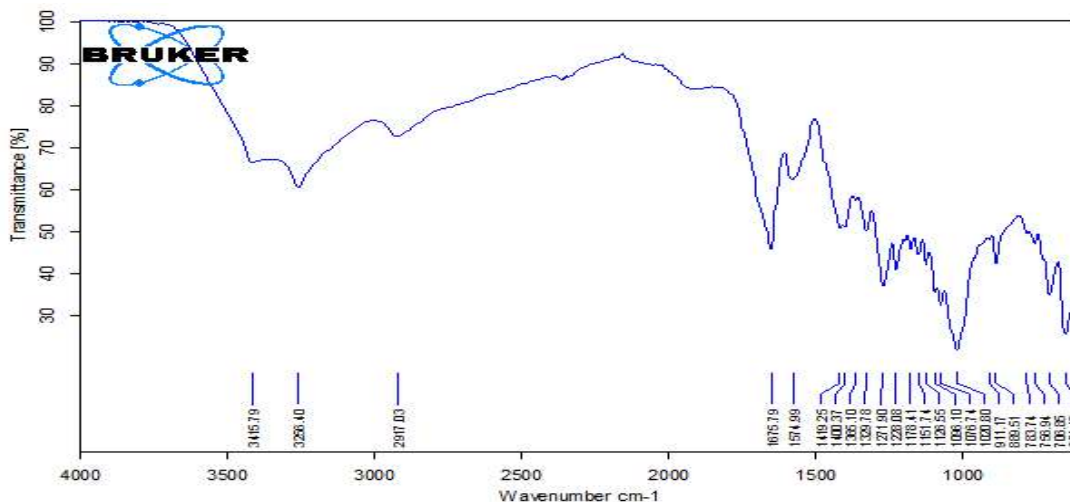
1-rasm. Xitozanni to'yingan ikki asosli kislotalar bilan reaksiyasi

Ushbu reaksiyaning dastlabki bosqichida hosil bo'ladigan tuz ko'priklari bog'larning suvsizlanishi sof kovalent bog'lanishlarni vujudga keltiradi.

Sintez qilingan oksalil xitozanning IQ-spektroskopiya tahlili. Xitozan hamda uni oksalat kislotasi bilan ta'sir mahsulotining IQ-spektrlari o'zaro taqqoslanganda xitozanga tegishli asosiy funksional guruhlarning yutilish chiziqlarining saqlanib qolganini ko'rish mumkin. Quyida xitozan (2-rasm) va olingan mahsulot (oksalil xitozan)ning (3-rasm) IQ-spektri keltirilgan:



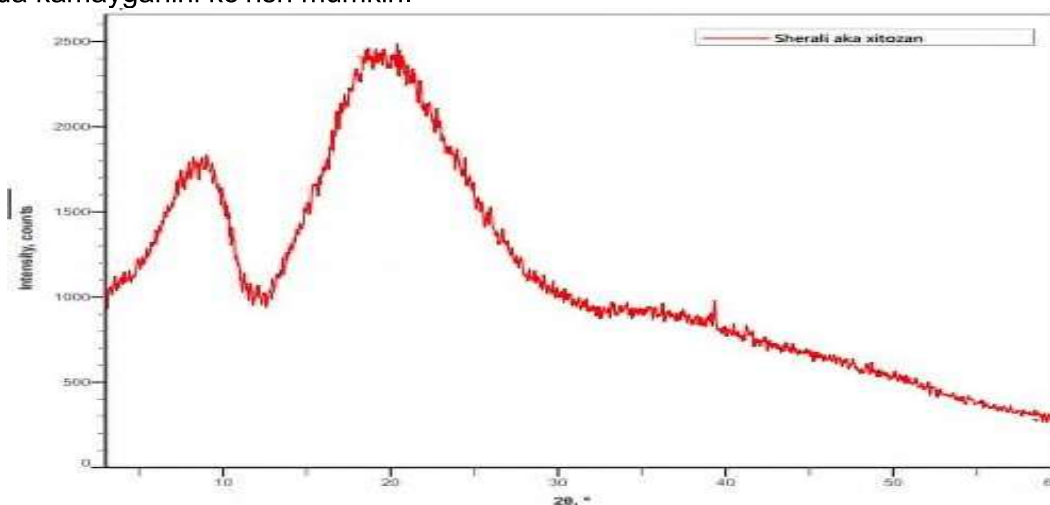
2-rasm. Xitozanning IQ-spektri



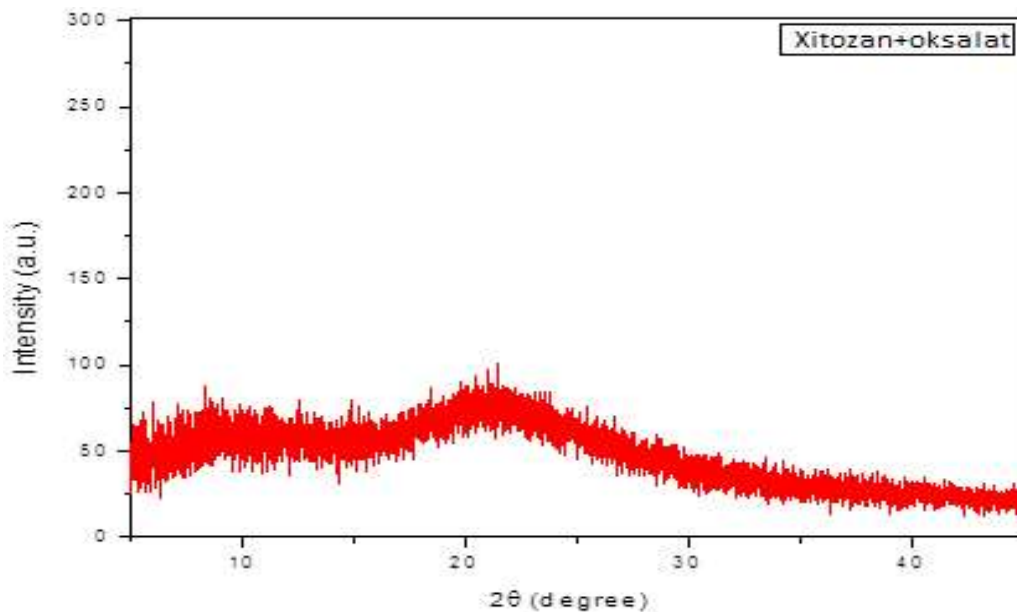
3-rasm. Oksalil xitozanning IQ-spektri

Spektrdagi (3-rasm) 1675 cm^{-1} sohada C=O bog'iga tegishli yutilish cho'qqisining hosil bo'lganligini, bu yutilish chizig'ining xitozan molekulasida IQ-spektrida (2-rasm) intensivligi juda past ekanligini ko'rish mumkin. Bu esa atsillash reaksiyasi yetarli darajada amalga oshganligidan dalolat beradi.

Oksalil xitozanning XRD tahlili. Shuningdek, reaksiya uchun olingan xitozan (4-rasm) va uning oksalat kislota bilan N-atsillanish mahsuloti rentgen fazaviy diffraktogrammalari (5-rasm) o'zaro taqqoslanganda, $2\theta=9,5^\circ$ va $2\theta=19,8^\circ$ dagi diffraksiyon cho'qqilarning intensivligi sezilarli darajada kamayganini ko'rish mumkin.



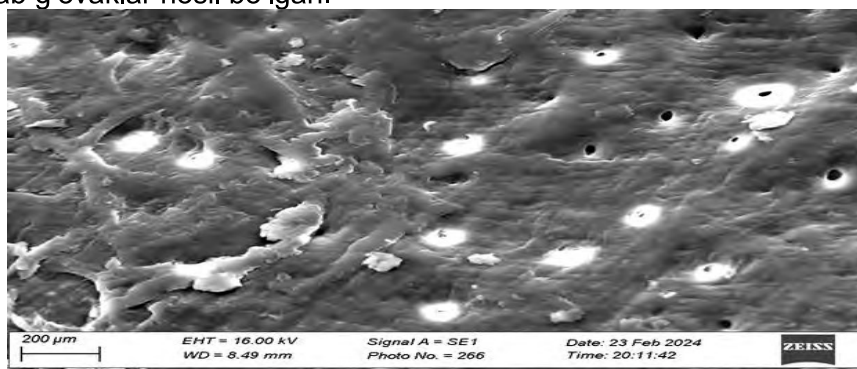
4-rasm. Xitozanning XRD diffraktogrammasi



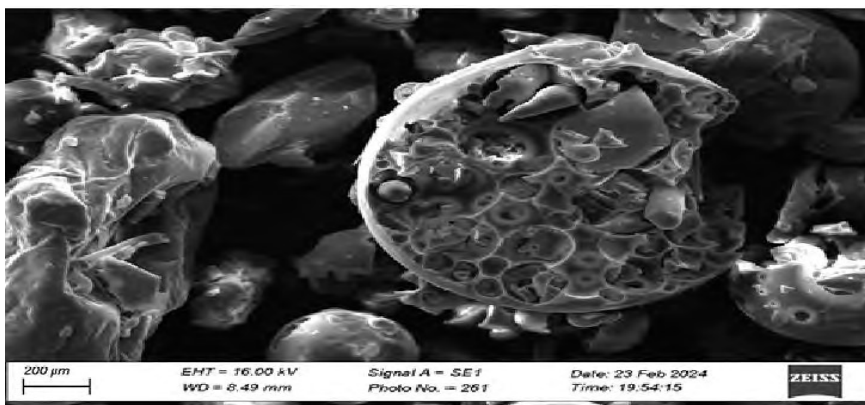
5-rasm. Oksalil xitozanning XRD diffraktogrammasi

Yuzaga kelgan bunday o'zgarish oksalil guruhlarni xitozan zanjiriga kirishi natijasida xitozandagi amino va gidroguruhlar orasida vujudga keladigan molekulararo vodorod bog'lanishlar uzilganligi hamda oksalil radikalining $-\text{COOH}$ guruhi $-\text{COO}^-$ ionlari holida mavjudligini ifodalaydi. Bundan tashqari oksalil guruhning hajmi vodorodga nisbatan kattaligi uchun kristall tuzilish tartibini buzadi. Bu esa moddaning amorf tabiati ortib, kristallik darajasining kamayishiga olib keladi. Olingan natijalardan N-atsillanish jarayoni amalga oshganligi haqida xulosa qilishimiz mumkin.

Oksalil xitozanning SEM tahlili. Tadqiqotimiz davomida xitozan (6-rasm) va sintez qilingan oksalil xitozanning (7-rasm) SEM tasvirlaridan foydalanib topografik hususiyatlari ham tahlil qilindi. Ko'rishimiz mumkinki, olingan mahsulotning sirt yuzalarida sorbsion xossani namoyon etadigan juda ko'plab g'ovaklar hosil bo'lgan.



6-rasm. Xitozanning SEM tasviri



7-rasm. Oksalil xitozanning SEM tasviri

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

XULOSA

Xitozan va oksalat kislota orasidagi reaksiyani faqat qattiq sharoitlarda yani yuqori harorat va silljish deformatsiyalari ta'siri ostida emas balki eritma holatida ham olib borish mumkinligi tadqiqotimiz davomida isbotlandi. 70 °C haroratda 24 soat davomida deatsetilanish darajasi 89% bo'lgan xitozanni oksalat kislota bilan modifikatsiyalash natijasida olinadigan mahsulot (oksalil xitozan)ning unumi 59,5% ni tashkil etishi aniqlandi.

ADABIYOTLAR RO'YXATI

1. Sh.Karimov, A.Xaitbayev. Xitozan ajratib olish usullarini optimallashtirish. FarDU ilmiy xabarlar. 2022-yil 6-son. 472-475 b.
2. Sh.Karimov. Ikki asosli kislotalar bilan xitozan tuzlarini olish. Ilm-zakovatimiz – senga, ona-Vatan! FarDU, Respublika ilmiy-amaliy anjumani materillari, 2023-yil 25-aprel, 37-38 b.
3. С.З. Роговина, Г.А. Вихорева, Т.А. Аكوпова, И.Н. Горбачева, С.Н. Зеленецкий. Исследование взаимодействия хитозана с твердыми органическими кислотами в условиях сдвиговых деформаций // Высокомолекулярные соединения, Серия А, 1997, том 39. № 6, с. 941-946.
4. Bhaskar B., Namdeo Sh., Deshmukh S., Birudev K. Natural Polymers in Drug Delivery Development. Research Journal of Pharmaceutical Dosage Forms and Technology. 2014, vol. 6, no. 1, pp. 54-57.
5. Vishakha G.K., Butte K., Rathod S. Natural Polymers-A comprehensive Review. International Journal of Research in Pharmaceutical and Biomedical Sciences. 2012, vol. 3, no. 4, pp. 1597-1613.
6. Р.Р. Вильданова, Н.Н. Сигаева, Е.А. Фаянова, О.С. Куковинец, Н.М. Власова, С.В. Колесов. Интерполиэлектролитные гидрогели на основе хитозана и пектина. Вестник Башкирского университета. 2017. Т. 22. №1. С 72-75
7. А.А. Юсова, И.М. Липатова. Механоиницированное гелеобразование в растворах хитозана с низкой степенью деацетилирования. // Журнал прикладной химии. 2013. Т. 86. Вып.4. С. 585-592.
8. Р.Р. Вильданова, Н.Н. Сигаева, О.С. Куковинец, Н.М. Власова, С.В. Колесов. Модифицированные гиалуроновая кислота и хитозан для получения гидрогелей. Вестник Башкирского университета. 2016. Т. 21. №1. С 63-69.