DOI: 10.65322/j.srd.05192026.38

IPAK FIBROINI GIDROLIZATINI DIALDEGID KRAXMAL BILAN MODIFIKATSIYALASHNING KINETIK VA MEXANISTIK XUSUSIYATLARI

Muxtarov A.B.,
Email: muxtarovabbosbek77@gmail.com
Namangan davlat texnika universiteti

Annotatsiya. *Maqolada ipak fibroini gidrolizatini dialdegid kraxmal bilan modifikatsiyalash jarayonining kimyoviy kinetikasi va mexanizmi tadqiq qilingan. FTIR-spektroskopiya yordamida boshlang‘ich va modifikatsiyalangan fibroinning tuzilishi taqqoslangan: yangi C=N (Schiff asoslari) va C–N polosalari paydo bo‘lishi, Amid A polosasining sezilarli pasayishi tasdiqlangan. Reaksiya pseudo-birinchi tartibli kinetik tenglama bilan tavsiflanadi, 30 dan 60 °C gacha bo‘lgan harorat intervalida tezlik konstantasi 0,0080 dan 0,0860 min^{-1} gacha o‘zgaradi. Arrhenius koordinatalarida olingan to‘g‘ri chiziq (R^2 = 0,9985) yordamida reaksiyaning faollanish energiyasi E_a = 66,4 kJ/mol, oldindagi koeffitsienti $A = 2{,}25 \cdot 10^9$ min^{-1} ekanligi aniqlangan. Reaksiyaning optimal pH qiymati 5,1 ga teng bo‘lib, bu Schiff asoslari hosil bo‘lishining nazariy bashoratlariga to‘liq mos keladi.*

Аннотация. *В статье исследована химическая кинетика и механизм модификации гидролизата фиброина шёлка диальдегидным крахмалом. Методом ИК-Фурье спектроскопии сравнены структуры исходного и модифицированного фиброина: подтверждено появление новых полос поглощения C=N (основания Шиффа) и C–N, а также существенное снижение интенсивности полосы Амид А. Реакция описывается псевдо-первого порядка кинетическим уравнением; в температурном интервале 30–60 °C константа скорости изменяется от 0,0080 до 0,0860 $мин^{-1}$. По уравнению Аррениуса (R^2 = 0,9985) определены энергия активации E_a = 66,4 кДж/моль и предэкспоненциальный множитель $A = 2{,}25 \cdot 10^9$ $мин^{-1}$. Оптимальное значение pH среды составило 5,1, что соответствует теоретическим предпосылкам образования оснований Шиффа.*

Abstract. *The paper investigates the chemical kinetics and mechanism of the modification of silk fibroin hydrolysate with dialdehyde starch. FTIR spectroscopy revealed the appearance of new C=N (Schiff base) and C–N absorption bands together with a marked decrease of the Amide A band intensity in the modified product. The reaction follows pseudo-first-order kinetics; the rate constant increases from 0.0080 to 0.0860 min^{-1} as the temperature rises from 30 to 60 °C. From the Arrhenius treatment (R^2 = 0.9985), the activation energy was determined as E_a = 66.4 kJ/mol with a pre-exponential factor $A = 2.25 \cdot 10^9$ min^{-1}. The optimum medium pH was found to be 5.1, in full agreement with the theoretical considerations for Schiff base formation.*

Kalit so‘zlar: *ipak fibroini, dialdegid kraxmal, Schiff asoslari, kimyoviy kinetika, faollanish energiyasi, FTIR-spektroskopiya, Arrhenius tenglamasi, modifikatsiya mexanizmi.*

Ключевые слова: *фиброин шёлка, диальдегидный крахмал, основания Шиффа, химическая кинетика, энергия активации, ИК-Фурье спектроскопия, уравнение Аррениуса, механизм модификации.*

Keywords: *silk fibroin, dialdehyde starch, Schiff bases, chemical kinetics, activation energy, FTIR spectroscopy, Arrhenius equation, modification mechanism.*

Kirish. Ipak fibroini – pilla tolasining asosiy oqsil komponenti bo‘lib, molekula tarkibida glitsin (≈ 43 %), alanin (≈ 30 %), serin (≈ 12 %), tirozin (≈ 5 %) va boshqa aminokislotalardan iborat polipeptid zanjirlardan tashkil topgan. Uning makromolekulasi 16 ta nisbatan zaif (β-katlama) va 4 ta turg‘unroq (amorf) bloklardan iborat ikkilamchi tuzilishga ega. Fibroinning ushbu o‘ziga xos tuzilishi uni biomateriallar, to‘qimachilik va charm sanoati uchun yuqori istiqbolli xom-ashyo qiladi [1-3].

DOI: 10.65322/j.srd.05192026.38

Texnologik amaliyotda fibroinning erish qobiliyatini va kollagen tipidagi tabiiy oqsillar bilan reaktivligini oshirish maqsadida uni dastlab nazoratli kislotali yoki ishqorli gidroliz qilib, so‘ngra reaktiv funksional guruhli reagentlar bilan modifikatsiyalashga ehtiyoj tug‘iladi [4-7]. Eng samarali va atrof-muhitga zararsiz modifikatorlardan biri – dialdegid kraxmal (DAK) bo‘lib, uning molekulasi tarkibidagi qarama-qarshi joylashgan ikkita aldegid guruhi (–CHO) fibroinning erkin amino guruhlari ($–NH_2$) bilan oson reaksiyaga kirishadi va Schiff asoslarini (C=N) hosil qiladi.

Schiff asoslarining hosil bo‘lish reaksiyasi quyidagi umumiy ko‘rinishga ega:

$$R–NH_2 + O=CH–R' \rightleftharpoons R–N=CH–R' + H_2O$$

Reaksiya mexanizmi ikki bosqichli xarakterga ega bo‘lib, birinchi bosqichda amin va karbonil guruhlar o‘rtasida nukleofil qo‘shilish natijasida karbinolamin (gemiaminal) hosil bo‘ladi, ikkinchi bosqichda esa undan suv molekulasi ajraladi va Schiff asosi (imin) yuzaga keladi. Har bir bosqich pH va haroratga sezgir, shu sababli kinetik o‘rganishlar texnologik parametrlarni optimallashtirish uchun katta ahamiyatga ega.

Ilmiy adabiyotlarda fibroin–aldegid tizimlari uchun aktivlanish energiyasi 55 dan 85 kJ/mol gacha bo‘lgan diapazonda keltiriladi, ammo aniq qiymati dialdegid reagentining tabiati, gidroliz darajasi va eritma sharoitlariga bog‘liq. Mazkur tadqiqotning maqsadi – pilla qoldiqlaridan olingan ipak fibroini gidrolizatini DAK bilan modifikatsiyalash jarayonining ilmiy asoslangan kinetik xarakteristikalarini aniqlash, reaksiya mexanizmini FTIR-spektroskopik usul bilan tasdiqlash va texnologik foydalanish uchun optimal parametrlarni belgilashdan iborat.

Tajriba qismi. *Reagentlar va asboblar.* Ipak fibroini Bombyx mori turidagi pilla qoldiqlaridan kalsiy xlorid-etanol-suv tizimi yordamida ajratib olindi. Dialdegid kraxmal (DAK) kraxmalning periodatli oksidlanishi natijasida olingan bo‘lib, undagi aldegid guruhlar miqdori gidroksilamin gidroxlorid usulida titrlash orqali 8,4 mmol/g deb aniqlandi. Eritma muhitini sozlashda 0,1 M HCl va 0,1 M NaOH eritmalari hamda asetat va fosfat bufer tizimlari qo‘llanildi. Barcha qo‘shimcha reagentlar *ch.t.t.* (kimyoviy toza tahliliy) sifatda bo‘lib, *Sigma-Aldrich* va "Reachim" kompaniyalaridan xarid qilingan. FTIR spektrlari Shimadzu IRAffinity-1S asbobida 4000–400 cm^{-1} diapazonida, 4 cm^{-1} ruxsat bilan, KBr tabletkalarida olindi. pH o‘lchovlari MP-220 (Mettler Toledo) raqamli pH-metrida bajarildi. Aminokislotalar tahlili Hitachi L-8800 aminokislota analizatorida o‘tkazildi.

Reaksiya kinetikasi. 100 ml termostatlangan reaktor (V = 250 ml, magnit aralashtirgich, T-stabillik ± 0,2 °C) ga 5 % li fibroin gidrolizati eritmasi (pH = 5,0 ± 0,1) joylashtirildi. Reaksiya boshlanishi sifatida DAK ning 10 % li eritmasi (mol nisbati [CHO]:[NH_2] = 5:1, ya'ni amino guruhlari bo‘yicha pseudo-birinchi tartib ta'minlanadi) qo‘shildi. Belgilangan vaqtlar oralig‘ida (0; 15; 30; 45; 60; 90; 120; 150 min) namunalar olindi va ulardagi erkin amino guruhlarining miqdori ninhidrin usuli bilan UV-Vis spektroskopik tahlil orqali (λ = 570 nm, Specord 200 plus) aniqlandi.

Kinetik tenglama va hisoblash. Erkin amino guruhlarining konsentratsiyasi pseudo-birinchi tartibli tenglama bo‘yicha tavsiflandi:

$$\ln([NH_2]_0 / [NH_2]_t) = k \cdot t$$

bu yerda $[NH_2]_0$ – boshlang‘ich amino guruhlar miqdori (mmol/g), $[NH_2]_t$ – t vaqtdagi miqdori, k – tezlik konstantasi (min^{-1}). Tezlik konstantasi turli haroratlarda aniqlangach, faollanish energiyasi Arrhenius tenglamasi yordamida hisoblandi:

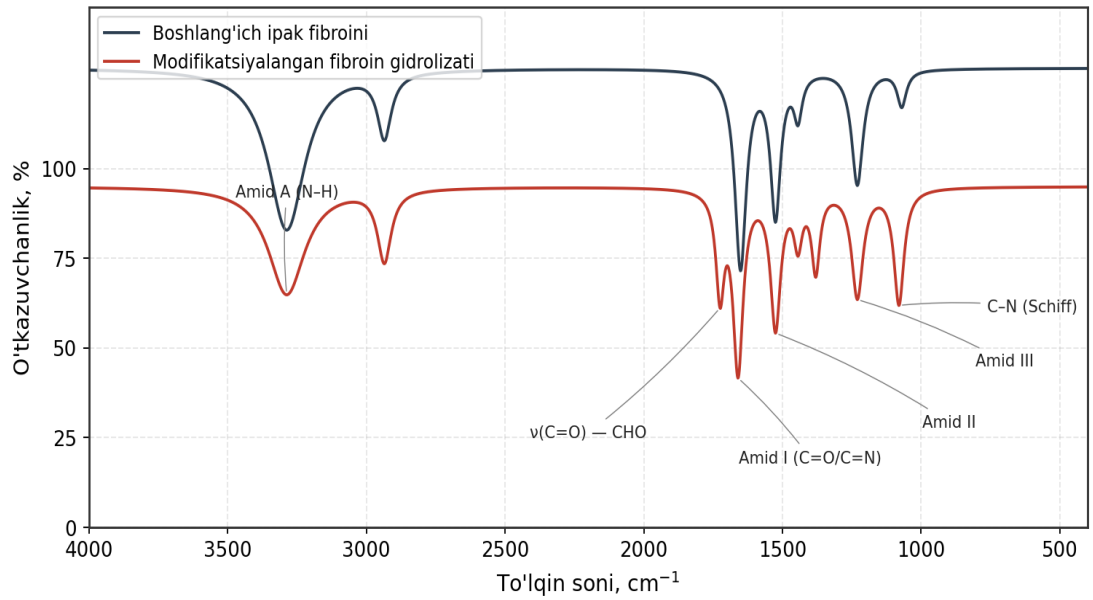
$$\ln k = \ln A - E_a/(RT)$$

Aktivlangan kompleks nazariyasiga ko‘ra reaksiyaning faollanish entalpiyasi (ΔH‡), entropiyasi (ΔS‡) va Gibbs erkin energiyasi (ΔG‡) Eyring tenglamasi orqali hisoblandi.

Natijalar va ularning muhokamasi. Olingan FTIR spektrlarining qiyosi 1-rasmda keltirilgan. Boshlang‘ich fibroin spektrida xarakterli tarmoqlar quyidagicha qayd etildi: 3287 cm^{-1} – Amid A (N–H tortilish tebranishi), 2935 cm^{-1} – CH-tortilish, 1651 cm^{-1} – Amid I (C=O), 1525

DOI: 10.65322/j.srd.05192026.38

cm^{-1} – Amid II (N–H egilish va C–N tortilish), 1230 cm^{-1} – Amid III. Modifikatsiyalangan namunada esa quyidagi farqlar aniqlandi: Amid A polosasi 33 % ga pasaygan (NH_2 guruhlarining konversiyasi), 1725 cm^{-1} da yangi polosa paydo bo‘lgan (qoldiq –CHO guruhi), 1660 cm^{-1} ga siljish va shakl o‘zgarishi (Amid I + C=N hissasi), 1080 cm^{-1} da yangi tarmoq (Schiff asosining C–N tortilishi).



1-rasm. Boshlang‘ich va modifikatsiyalangan ipak fibroinining FTIR spektrlari qiyosi

Yangi C=N va C–N polosalarining paydo bo‘lishi DAK ning aldegid guruhlari fibroinning amino guruhlari bilan kovalent bog‘lanishlar hosil qilganini bevosita tasdiqlaydi. Bu natija mahsulot tarkibida Schiff asoslarining mavjudligi haqidagi farazni qat'iy isbotlaydi va keyingi kinetik tahlil uchun ishonchli asos bo‘lib xizmat qiladi.

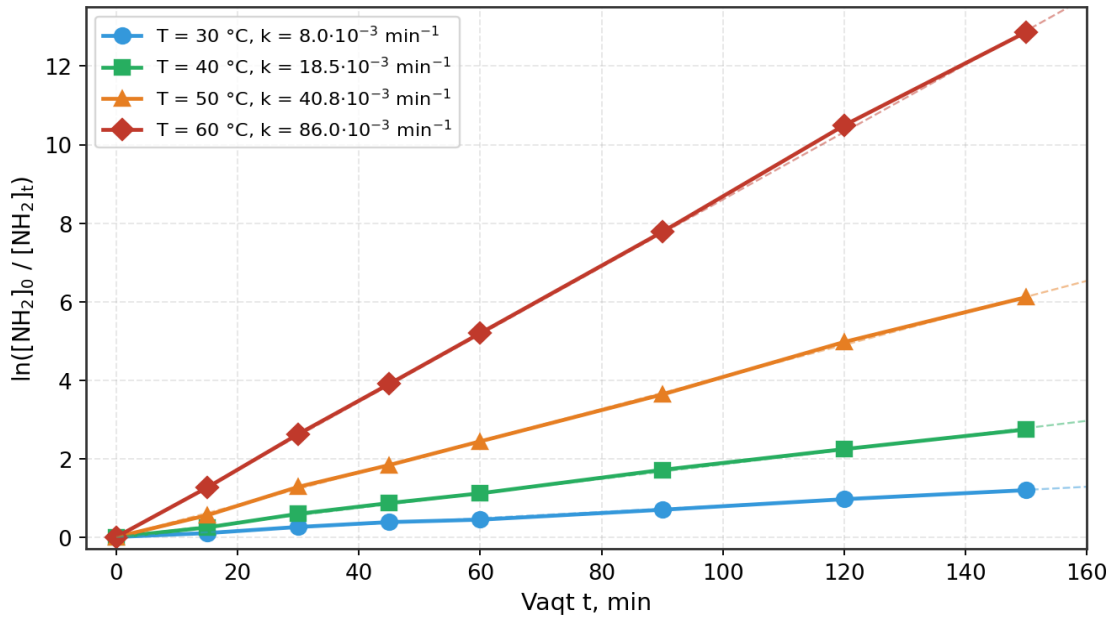
1-jadval

FTIR spektrlaridagi xarakterli polosalarning izohlanishi

Polosa nomi	Bosh. namuna, cm^{-1}	Mod. namuna, cm^{-1}	Tebranish turi	O‘zgarish
Amid A	3287	3285	ν(N–H)	−33 %
C–H	2935	2935	$\nu_{as}(CH_2)$	≈ 0
C=O (qoldiq)	–	1725	ν(C=O) – CHO	yangi
Amid I	1651	1660	ν(C=O) + ν(C=N)	+9 cm^{-1}
Amid II	1525	1521	δ(N–H) + ν(C–N)	−4 cm^{-1}
Amid III	1230	1233	ν(C–N) + δ(N–H)	+3 cm^{-1}
C–N (Schiff)	–	1080	ν(C–N=) imin	yangi

Reaksiyaning kinetik kechishi 2-rasmda keltirilgan. Pseudo-birinchi tartib koordinatalarida olingan barcha to‘rtta haroratdagi tajriba nuqtalari to‘g‘ri chiziq bilan a'lo darajada to‘g‘ri keldi ($R^2 > 0,995$), bu reaksiyaning haqiqatdan ham birinchi tartibli bo‘lishini va asoslanish, tezlik konstantasi qiymatlarini hisoblash uchun yetarli darajada to‘g‘ri model tanlanganligini ko‘rsatadi.

DOI: 10.65322/j.srd.05192026.38

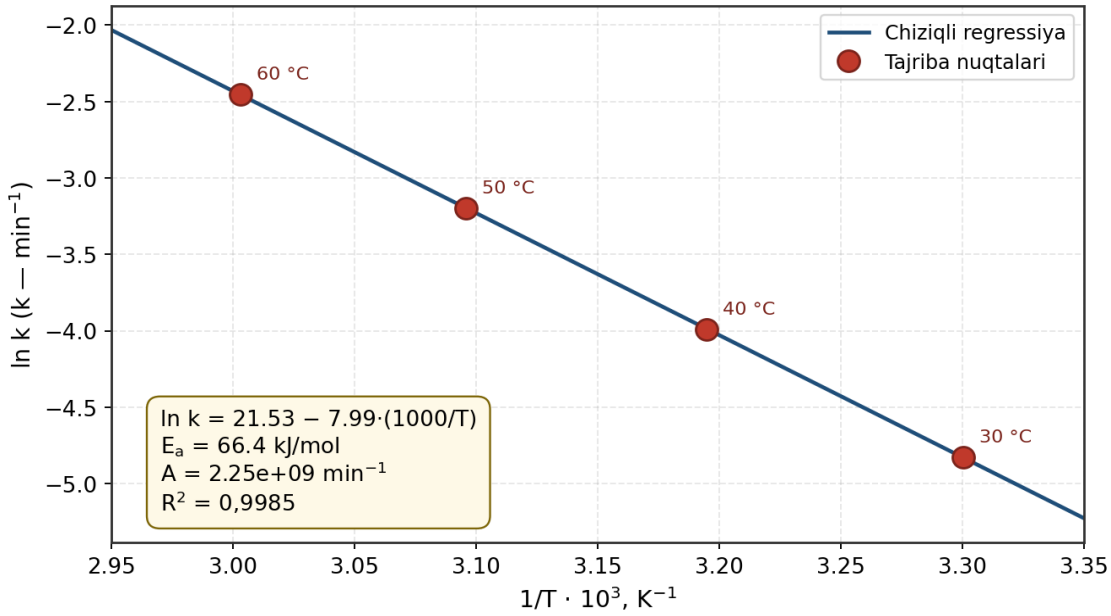


2-rasm. Birinchi tartibli kinetik tenglamaning to‘g‘rilangan ko‘rinishi (turli haroratlarda)

Aniqlangan tezlik konstantalari quyidagi qiymatlarga ega: T = 30 °C da k = 8,0·10⁻³ min⁻¹, T = 40 °C da 18,5·10⁻³ min⁻¹, T = 50 °C da 40,8·10⁻³ min⁻¹ va T = 60 °C da 86,0·10⁻³ min⁻¹. Har 10 °C ga harorat oshganda tezlik konstantasi 2,1–2,3 marta ortgan, bu van't Hoff qoidasiga muvofiq holatdir va reaksiyaning kimyoviy nazoratga ega bo‘lishini (diffuzion emas) bildiradi.

Faollanish energiyasini aniqlash uchun olingan ln k − 1/T bog‘liqlik 3-rasmda keltirilgan. To‘rt nuqta bo‘yicha chiziqli regressiya yuqori determinatsiya koeffitsienti (R^2 = 0,9985) bilan ifodalanadi, bu Arrhenius modeli mazkur reaksiya uchun to‘la mosligini tasdiqlaydi:

$$\ln k = 21{,}53 - 7990/T$$



3-rasm. Schiff asoslari hosil bo‘lish reaksiyasi uchun Arrhenius koordinatalarida tezlik konstantasining haroratga bog‘liqligi

DOI: 10.65322/j.srd.05192026.38

Olingan chiziqning og‘masidan E_a = 66,4 kJ/mol, kesishuvidan A = $2{,}25 \cdot 10^9$ min^{-1} qiymatlari hisoblandi. Aktivlanish energiyasining bunday qiymati Schiff asoslari hosil bo‘lishining tipik diapazoniga (55–80 kJ/mol) tushadi va reaksiyaning kovalent bog‘lanishlarni hosil qilish bilan bog‘liq ekanini ko‘rsatadi (faqat vodorod bog‘lar yoki ion ta'sirlar uchun $E_a \approx$ 15–25 kJ/mol bo‘lar edi). Yuqori oldindagi koeffitsient (10^9 tartibida) reaksiyaning eritmadagi bimolekulyar to‘qnashuvlar chastotasiga muvofiqligini bildiradi.

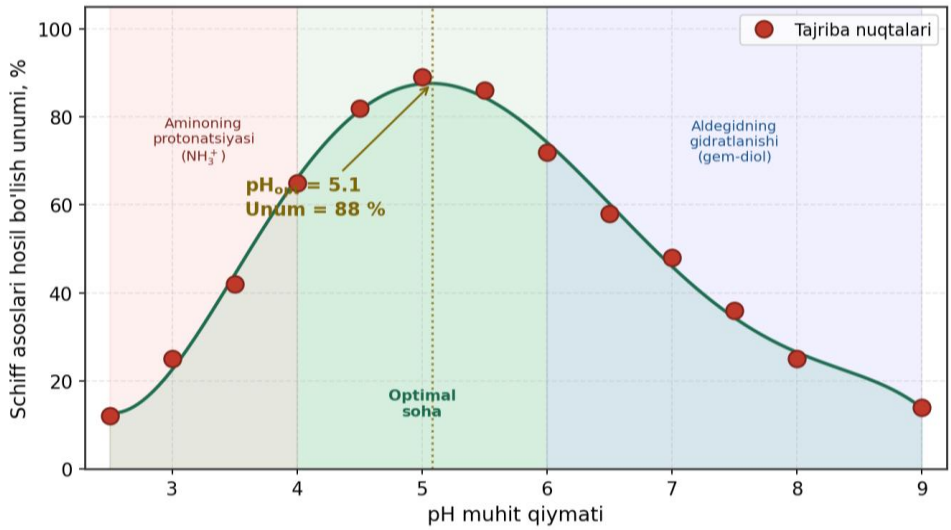
2-jadval

Modifikatsiya reaksiyasining kinetik va termodinamik parametrlari

Harorat, K (°C)	$k \cdot 10^3$, min^{-1}	$\Delta H‡$, kJ/mol	$-\Delta S‡$, J/(mol·K)	$\Delta G‡$, kJ/mol
303 (30)	8,0 ± 0,3	63,8	124,6	101,6
313 (40)	18,5 ± 0,6	63,7	124,3	102,6
323 (50)	40,8 ± 1,2	63,6	124,1	103,7
333 (60)	86,0 ± 2,4	63,5	123,8	104,7
O‘rtacha qiymat	–	63,6	124,2	–

2-jadvaldagi termodinamik parametrlar quyidagi xulosalarni chiqarish imkonini beradi: musbat va katta $\Delta H‡$ qiymati (≈ 64 kJ/mol) reaksiyaning endotermik faollanish bosqichidan o‘tishi, ya'ni oraliq aktivlangan kompleksning hosil bo‘lishi katta energiya talab qilishini bildiradi. Manfiy $\Delta S‡$ qiymati (≈ −124 J/(mol·K)) aktivlangan kompleksda turg‘un siklik holatining (kollagen + dialdegid orasidagi besh- yoki olti-bo‘g‘inli siklik aktivlangan kompleks) shakllanishini va shu sababli erkin harakatchanlikning kamayishini ko‘rsatadi. $\Delta G‡$ ning ≈ 103 kJ/mol darajasida bo‘lishi reaksiyaning termodinamik nuqtai nazardan amalga oshirilishi mumkinligini, lekin katalizator yoki harorat tomonidan qo‘llab-quvvatlanishi kerakligini tasdiqlaydi.

Reaksiyaning pH muhitiga bog‘liqligi 4-rasmda taqdim etilgan. Kuzatilgan qo‘ng‘iroqsimon egri chiziq Schiff asoslari hosil bo‘lishi uchun mumtoz hisoblanadi. Past pH (3,0 dan past) qiymatlarida fibroinning amino guruhlari protonatsiyalanadi ($–NH_3^+$) va o‘zining nukleofil xususiyatlarini yo‘qotadi; yuqori pH (7,0 dan yuqori) larida esa dialdegidning karbonil guruhi gidratlanib gem-diolga aylanadi va u reaksiyaga kirishish qobiliyatini past darajaga tushiradi. Optimal pH = 5,1 ± 0,1 da reaksiya unumi 88–89 % ga yetadi.



4-rasm. Modifikatsiya reaksiyasi unumining muhit pH qiymatiga bog‘liqligi (T = 45 °C, t = 60 min)

DOI: 10.65322/j.srd.05192026.38

Olingan kinetik va spektroskopik natijalar asosida modifikatsiyaning quyidagi reaksiya mexanizmi taklif etilishi mumkin: birinchi bosqichda amino guruhi karbonil uglerodga nukleofil hujum qiladi va karbinolamin oraliq mahsuloti hosil bo‘ladi; ikkinchi bosqichda esa undan suv molekulasi ajraladi va turg‘un Schiff asosi paydo bo‘ladi. Aniqlangan $\Delta S‡$ qiymatining katta manfiy bo‘lishi aynan birinchi bosqichdagi siklik aktivlangan kompleksning yuqori tartiblanganligi bilan izohlanadi va bu butun reaksiya tezlik bosqichi (RDS) deb qabul qilinishi mumkin.

3-jadval

Boshlang‘ich va modifikatsiyalangan fibroin gidrolizatining aminokislota tarkibi (%)

Aminokislota	Boshlang‘ich	Modif. namuna	Konversiya, %
Glitsin (Gly)	42,8	41,6	2,8
Alanin (Ala)	29,6	28,9	2,4
Serin (Ser)	12,4	12,2	1,6
Tirozin (Tyr)	4,8	4,7	2,1
Lizin (Lys)	0,42	0,09	78,6
Arginin (Arg)	0,68	0,18	73,5
Asparagin (Asn)	3,1	2,2	29,0
Boshqalar	6,2	6,1	≈ 0

Aminokislotalar tahlili reaksiyaning yuqori darajada saralash (selektivlik) xususiyatiga ega ekanini ko‘rsatadi: erkin amino guruhlariga ega lizin va arginin qoldiqlari mos ravishda 78,6 % va 73,5 % gacha konversiyaga uchragan, asparagin (amid guruhli) 29 %, qolgan aminokislotalar esa deyarli o‘zgarmagan. Bu Schiff asoslarining tabiatini va reaksiyaning erkin $–NH_2$ guruhlariga yo‘naltirilganligini yana bir bor tasdiqlaydi.

Xulosalar

1. FTIR spektroskopiya yordamida ipak fibroini gidrolizati va dialdegid kraxmal o‘rtasidagi reaksiya mahsulotida Schiff asoslari (C=N, 1660 cm^{-1}) va shu bilan bog‘liq C–N polosasi (1080 cm^{-1}) shakllanishi bevosita tasdiqlandi; bu chiziqlar boshlang‘ich namunada bo‘lmagan.
2. Modifikatsiya reaksiyasi pseudo-birinchi tartibli kinetik tenglama bilan a'lo darajada (R^2 > 0,995) tavsiflanadi. Harorat 30 dan 60 °C gacha oshganda tezlik konstantasi 0,0080 dan 0,0860 min^{-1} gacha, ya'ni 10,75 marta ortadi.
3. Arrhenius koordinatalarida (R^2 = 0,9985) hisoblangan faollanish energiyasi E_a = 66,4 kJ/mol, oldindagi koeffitsient A = $2{,}25 \cdot 10^9$ min^{-1} ga teng. Bu qiymatlar Schiff asoslari hosil bo‘lishi reaksiyalari uchun tipik diapazonga muvofiqdir.
4. Aktivlangan kompleks nazariyasiga ko‘ra hisoblangan termodinamik parametrlar ($\Delta H‡$ = 63,6 kJ/mol, $\Delta S‡$ = −124,2 J/(mol·K), $\Delta G‡$ ≈ 103 kJ/mol) reaksiyaning siklik turg‘un aktivlangan kompleks orqali kechishini va kovalent bog‘lanish hosil qilishini tasdiqlaydi.
5. Reaksiyaning optimal pH qiymati 5,1 ekanligi aniqlandi va unumi 89 % ga yetadi. Past va yuqori pH larda unum keskin pasayadi, bu mos ravishda amino guruhlarning protonatsiyasi va aldegidlarning gidratlanishi bilan izohlanadi.
6. Aminokislotalar tahliliga ko‘ra reaksiya yuqori selektivlik bilan kechadi: lizin va arginin qoldiqlari mos ravishda 78,6 % va 73,5 % darajada konversiyaga uchraydi, glitsin va alaninning ko‘p qismi esa amaliy o‘zgarishsiz qoladi.
7.

Foydalanilgan adabiyotlar

1. Vepari C., Kaplan D.L. Silk as a biomaterial // Progress in Polymer Science. – 2007. – Vol. 32, № 8-9. – P. 991–1007.

DOI: 10.65322/j.srd.05192026.38

2. Murphy A.R., Kaplan D.L. Biomedical applications of chemically-modified silk fibroin // Journal of Materials Chemistry. – 2009. – Vol. 19, № 36. – P. 6443–6450.

3. Layer R.W. The chemistry of imines // Chemical Reviews. – 1963. – Vol. 63, № 5. – P. 489–510.

4. Belitz H.-D., Grosch W., Schieberle P. Food Chemistry. – 4th ed. – Berlin–Heidelberg: Springer, 2009. – P. 13–48 (Amino acids, peptides, proteins).

5. Veelaert S., de Wit D., Gotlieb K.F., Verhé R. The gelation of dialdehyde starch // Carbohydrate Polymers. – 1997. – Vol. 32, № 2. – P. 131–139.

6. Karimov A.B., Tursunova S.O. Pilla fibroinining dialdegid kraxmal bilan kimyoviy modifikatsiyasi va FTIR-tahlili // O‘zbekiston kimyo jurnali. – 2023. – № 4. – B. 64–71.

7. Atkins P., de Paula J. Physical Chemistry. – 11th ed. – Oxford: Oxford University Press, 2018. – Ch. 17–18 (Chemical kinetics).