FIBROIN–KREMNEZEM ADSORBENTLARDA YUPQA QATLAMLI XROMATOGRAFIYA YORDAMIDA BO‘YOQLARNI AJRATISH

Begimqulova Chimri Qalandarovna
O‘zbekiston Fanlar Akademiyasi Umumiy va Noorganik Kimyo Instituti
E-mail: chimribegimqulova@gmail.com,
Shakarova Dilshoda Shomurodovna.
O‘zbekiston Fanlar Akademiyasi Umumiy va Noorganik Kimyo Instituti
Ulug‘bek ko‘chasi 77A uy, Toshkent 1000173, O‘zbekiston
Tel.: +99890-026-76-72

Annotatsiya. Adsorbent ipak fibroin va kremnezem asosida in situ zol-gel jarayoni orqali sintez qilindi. Buning uchun tetraetoksisilan (TEOS)ning gidrolitik polikondensatsiya jarayoniga ipak fibroin kiritildi. Olib borilgan tadqiqotlarda, turli nisbatlardagi fibroin va TEOS eritmalari chumoli (chumoli kislotasi) hamda NH_4OH katalizatori ishtirokida, 50–80 °C harorat oralig‘ida va turli aralashtirish tezliklarida o‘rganildi. Bu shartlarda zol-gel jarayoni bir necha daqiqa ichida amalga oshdi.Olingan fibroin–kremnezem asosidagi adsorbent morfologiyasi 10–30 μm o‘lchamdagi sharsimon zarrachalar, 29 nm atrofidagi g’ovak o‘lchamlari va 318 m^2/g yuzaviy maydon bilan tavsiflandi. Adsorbentning element tarkibi tahlili uning tarkibida fibroin va kremniy(IV) oksidi mavjudligini tasdiqladi. Shuningdek, adsorbentning yuqori samarali yupqa qatlamli xromatografiyada (HPTLC) harakatlanmaydigan faza sifatida bo‘yoq moddalarni xromatografik ajratishda qo‘llanish imkoniyatlari o‘rganildi.

Kalit so‘zlar:biopolimer, tetraetoksisilan, fibroin, sol-gel jarayoni, nanogibrid, fibroin/kremnezem adsorbenti, gibrid material, bo‘yoqlar, yupqa qatlamli xromatografiya.

Abstract. The adsorbent was synthesized in situ via the sol–gel process based on silk fibroin and silica by introducing silk fibroin into the hydrolytic polycondensation of tetraethoxysilane (TEOS). In the conducted studies, solutions of fibroin and TEOS in formic acid with NH_4OH as a catalyst, in various ratios, at temperatures ranging from 50 to 80 °C, and under different stirring rates, allowed the sol–gel process to proceed within a few minutes. The morphology of the resulting silk fibroin–silica-based adsorbent was characterized by microspherical particles with sizes of 10–30 μm, pore size distribution around 29 nm, and a specific surface area of 318 m^2/g. Elemental analysis confirmed that the adsorbent contained both fibroin and silicon dioxide. Furthermore, its potential application as a stationary phase in high-performance thin-layer chromatography (HPTLC) for the chromatographic separation of dyes was investigated.

Keywords:biopolymer, tetraethoxysilane, fibroin, sol–gel process, nanohybrid, fibroin/silica adsorbent, hybrid material, dyes, thin-layer chromatography.

Аннотация. Адсорбент был синтезирован с помощью золь-гелевого процесса in situ на основе Шелкового фиброина и кремнезема. Для этого Шелковый фиброин был включен в процесс гидролитической поликонденсации тетраэтоксицилана (TEOS).ннотация. Адсорбент был синтезирован с помощью золь-гелевого процесса in situ на основе Шелкового фиброина и кремнезема. Для этого Шелковый фиброин был включен в процесс гидролитической поликонденсации тетраэтоксицилана (TEOS). В проведенных исследованиях растворы фиброина и TEOCA в различных пропорциях изучались в присутствии муравьиной кислоты (муравьиная кислота) и катализатора NH alloh, в диапазоне температур 50-80 °C и с разной скоростью перемешивания. В этих условиях процесс золь-геля происходил в течение нескольких минут.Полученная морфология адсорбента на основе фиброина и кремнезема характеризовалась сферическими частицами размером 10-30 мкм, размером пор около 29 Нм и площадью поверхности 318 м2/г. Анализ элементного состава адсорбента подтвердил наличие в его составе фиброина и оксида кремния(IV). этих условиях процесс золь-геля происходил в течение нескольких минут.Полученная морфология адсорбента на основе фиброина и кремнезема характеризовалась сферическими частицами размер

Ключевые слова: биополимер, тетраэтоксисилан, фиброин, золь-гель процесс, наногибрид, фиброин/кремнеземный адсорбент, гибридный материал, красителей, тонкослойная хроматография.

Kirish.

So‘nggi yillarda tabiiy biopolimerlar va noorganik materiallar asosida zol-gel jarayoni yordamida barqaror gibrid materiallar yaratishda sezilarli yutuqlarga erishildi [1]. Ko‘p komponentli materiallar, biopolimerlar sinfiga mansub oqsillar va noorganik moddalar asosidagi gibrid materiallar olish bo‘yicha tadqiqotlar sorbsiya texnologiyalari, biomeditsina, elektronika va ekologiya kabi turli sohalarda innovatsion yechimlar yaratish imkoniyatlarini ochmoqda [2].

Murakkab aralashmalarni, jumladan turli sohalarda ishlatiladigan bo‘yoqlarni ajratish va tahlil qilish usuli sifatida yupqa qatlamli xromatografiya (YQX) qo‘llanilishi sezilarli darajada o‘sib bormoqda. Metiloranj, Rodamin-J, Sudan-I va Sudan-IV kabi bo‘yoqlarni aniqlash va miqdoriy baholash uchun samarali, sezgir va spesifik usullarning yo‘qligi ushbu sohada qo‘shimcha tadqiqotlar zarurligini ta’kidlaydi. Standart adsorbentlarga asoslangan mavjud texnologiyalar ko‘pincha past barqarorlik, yuqori narx va ba’zi tahlil sharoitlarida samaradorlikning kamligi bilan bog‘liq muammolarga duch keladi. Bu turli namunalarni tahlil qilishda noaniqliklarni yuzaga keltiradi va zamonaviy sorbsiya

ISSN 3030-3907

texnologiyalari va analitik kimyo talablariga javob bera oladigan yangi adsorbentlarni ishlab chiqishni talab qiladi.

Hozirgi vaqtda polimer-noorganik va gibrid materiallar kabi nanomateriallarni sintez qilishning mavjud usullari noyob xususiyatlarga ega yangi avlod nanogibrid adsorbentlarni olish imkonini beradi. Bunda e'tibor biopolimerlar va kremnezem asosidagi gibrid materiallarga qaratilgan, ular mexanik xususiyatlar, biomoslashuvchanlik va funksional salohiyatning noyob uyg'unligi sababli olimlarning diqqatini jalb qilmoqda [3].

Nanogibrid adsorbentlarni sintez qilishda biopolimerlarni tanlash ularning xususiyatlari va funksionalligini ta'minlashda muhim rol o'ynaydi. Xitozan [4], alginatlar [5] va tolali oqsillar [6] kabi biopolimerlar zol-gel jarayonining natijalariga sezilarli ta'sir ko'rsatishi mumkin bo'lgan noyob xususiyatlarga ega. Ushbu polimerlar nafaqat zarur mexanik mustahkamlik va barqarorlikni ta'minlaydi, balki xromatografiya uchun muhim bo'lgan maxsus adsorbsion xususiyatlarga ega mikrostrukturani yaratishga yordam beradi. Kremniy tarkibli komponentlar bilan gibridlashtirish yuzani va reaksion faollikni oshirishi mumkin, bu esa maqsadli molekulalar bilan o'zaro ta'sirni yaxshilaydi. Shu bilan birga, ma'lum bir biopolimerni tanlashda uning kremnezem matritsalari bilan kimyoviy mosligi va zol-gel jarayon sharoitlarini uning muhitiga ta'siri hisobga olinishi lozim.

Biopolimerlar orasida Bombyx mori tut ipak qurtining pillalaridan olingan ipak fibroini, mexanik va biokimyoviy xususiyatlari, xususan biomoslashuvchanlik hamda biologik parchalanish qobiliyati sababli tadqiqotchilarning e'tiborini jalb qilgan. Zol-gel texnologiyasi yordamida sintez qilingan biopolimer/kremnezem adsorbentlaridan foydalanish xromatografik ajratish uchun samarali materiallarni ishlab chiqishda yangi imkoniyatlarni ochadi.

Shu asosda, ushbu tadqiqotning asosiy maqsadi fibroin/kremnezem nanogibrid adsorbentlarni olish usulini ishlab chiqish va ularning fizik-kimyoviy xususiyatlarini yupqa qatlamli xromatografiyada qo'llash uchun baholashdir.

Tadqiqot obyekti va metodlari. Tadqiqotda ishlatilgan kimyoviy moddalar: chumoli kislota, tetraetoksisilan (TEOS), litiy bromid, 25%-li ammoniy gidroksidi eritmasi, izopropil spirt, n-geksan, xlorid kislota, natriy karbonat, natriy gidroksid, metilorange, Rodamin-J, Sudan-I, Sudan-IV va distillangan suv. Barcha reagentlar Sigma-Aldrich kompaniyasidan olingan va qo'shimcha tozalashsiz ishlatilgan. Mikrosferik silikagel (MS) [7] ishida tavsiflangan metodika asosida tayyorlangan. Tozalangan ipak fibroini Bombyx mori tut ipak qurtining pillalaridan, O'zbekiston pillachilari tomonidan yetishtirilgan, degummatsiya, litiy bromid eritmasida fibroin dializi va fibroin eritmasini liofilizatsiya qilish jarayonlari yordamida olingan.

ISSN 3030-3907

Nanogibrid mikrosferik fibroin/kremnezem adsorbenti avvalgi ishimizda [8] tavsiflangan metodika bo‘yicha olingan. Fibroin:TEOS nisbati 0,02:1 va 0,03:1 bo‘lgan namunalar mos ravishda AFK2 va AFK3 deb nomlangan.

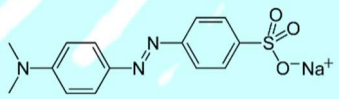
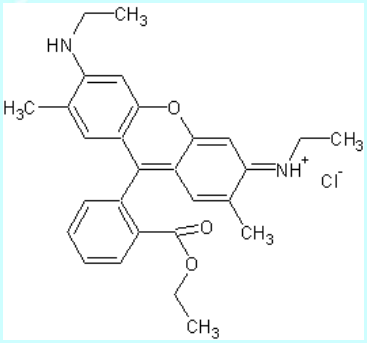
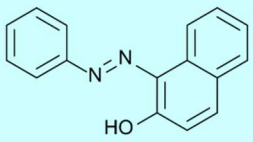
Sintez qilingan biopolimer/kremnezem adsorbenti skanerlash elektron mikroskopi (SEM-EDS) Jeol JSM-IT200LA (Yaponiya) yordamida va energodispersiv tahlil ilovasi qo‘llanilgan holda xususiyatlari aniqlangan.

Fibroin/kremnezem nanogibrid namunalarining strukturaviy xususiyatlari 77 K haroratda azotning past haroratli adsorbsiyasi usuli yordamida Quantachrome Nova 1000e statik adsorbsion qurilmasida o‘lchandi.

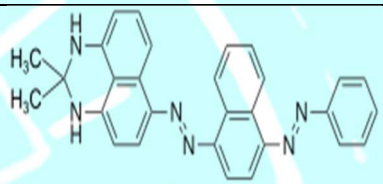
Fibroin/kremnezem adsorbenti yordamida yupqa qatlamli xromatografiya 10×10 sm o‘lchamli shisha plastinka ustida amalga oshirilgan. Tadqiqotda 38,5%-li etanol eritmalari va bo‘yoqlar (metiloranj, Rodamin-J, Sudan-I va Sudan-IV) ishlatilgan bo‘lib, ularning tuzilish formulalari 1-jadvalda keltirilgan.

1-Jadval.

Foydalanilgan bo‘yoqlarning tuzilish formulalari

Modda nomi	Bo‘yoqning tuzilishi
Metiloranj	
Rodamin-J	
Sudan -I	
Sudan-IV	

ISSN 3030-3907

Fibroin/kremnezem nanogibrid adsorbentlarida rang moddalarni ajratish uchun ishlatilgan eluent n-geksan va izopropanol aralashmasidan iborat bo‘lib, u 1:1 nisbatda tayyorlangan. Ranglarning aniqlanishi va vizual kuzatilishi uchun yod bug‘laridan ochiltiruvchi vosita sifatida foydalanilgan.

Natijalar va muhokama. Oldingi ishimizda [8] jarayonning harorati, pH ko‘rsatkichlari, boshlang‘ich reagentlar nisbati hamda reaksiya vaqti oxirgi mahsulotning morfologiyasi va g’ovakliligiga ta’siri o‘rganildi. Natijalar shuni ko‘rsatdiki, haroratning oshishi polimerlanish jarayonining to‘liq rivojlanishini rag‘batlantiradi, bu esa materialning adsorbsion xususiyatlarini yaxshilaydi. Shuningdek, muhit pH qiymatidagi o‘zgarishlar matritsadagi mikrozarralar taqsimotiga ta’sir ko‘rsatib, adsorbentning yakuniy shakli va xususiyatlariga ta’sir qiladi.

Zol-gel jarayoniga asoslangan fibroin/kremnezem adsorbentlarini olish sharoitlarini diqqat bilan nazorat qilish natijasida planar xromatografiya uchun maqsadli materialni tayyorlashning optimal sharoitlari aniqlangan. Biz mikrosferik fibroin/kremnezem adsorbentini sintez qilish uchun optimal sharoitlar quyidagilar ekanligini aniqladik: fibroin-TEOS nisbati 0,03:1, katalizator hajmi 2,3 ml, harorat 60 °C va aralashtirish tezligi 1800 aylanma/min.

Zol-gel sintezi sharoitlari materiallarning fizik-kimyoviy xususiyatlariga sezilarli ta’sir ko‘rsatadi. Olingan mikrosferik nanogibrid biopolimer/kremnezem adsorbentlari (AFK2 va AFK3) fizik-kimyoviy xususiyatlari o‘rganilib, ularni turli rang moddalarning yupqa qatlam xromatografiyada ajratilishi uchun statsionar faza sifatida ishlatdik.

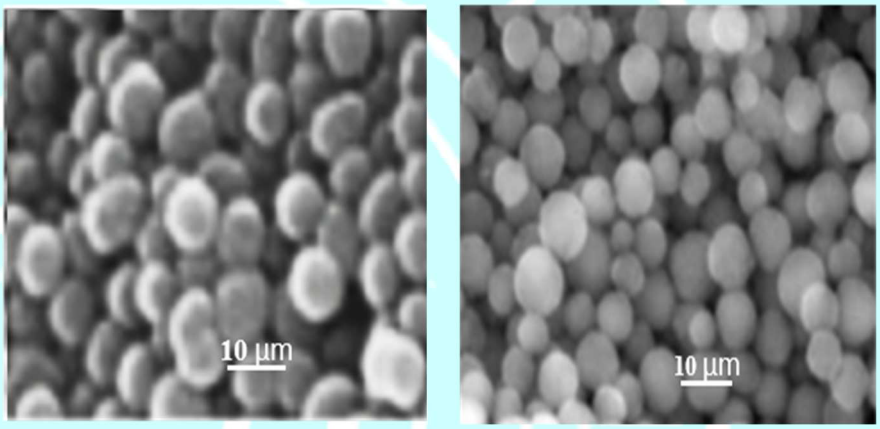
2-Jadval.

Mikrosferik silikagel va fibroin/kremnezem adsorbent namunalarining struktura xususiyatlari

Strukturaviy xususiyatlar	Namunalar		
	MS	AFK2	AFK3
Solishtirma sirt yuza S, m^2/g	287	297,238	318,348
Umumiy hajm W_0, sm^3/g	0,24	1,018	1,032
G’ovak radiusi, nm	17	28,07	29,74

1-rasmda olingan AFK2 va AFK3 namunalarining SEM natijalari keltirilgan. Rasmlardan ko‘rinib turibdiki, olingan adsorbentlar sharsimon shaklga ega.

ISSN 3030-3907



(a) **(b)**

Rasm 1. Sintez qilingan AFK2(a) va AFK3(b) namunalarning SEM-tasviri.

Zarrachalar diametri 5 dan 30 mkm gacha bo‘lgan sferik morfologiya kuzatildi. Fibroin–TEOS nisbati mos ravishda 0,02:1 va 0,03:1 bo‘lgan holda sintez qilingan fibroin/kremnezem sorbent namunalarining element tarkibi 3-jadvalda keltirilgan. Element tahlili natijalari namunalar tarkibida fibroinning mavjudligini (C va N elementlarining aniqlanishi orqali), shuningdek kremnezemning mavjudligini (Si elementining aniqlanishi orqali) tasdiqladi.

3-Jadval.

Olingan AFK2 va AFK3 namunalarining element analizi

Namuna	Element analiz			
	C wt%	N wt%	O wt%	Si wt%
AKF2	10.06±0.06	2.14±0.09	51.36±0.09	36.44±0.06
AKF 3	26.29±0.05	3.04±0.09	48.93±0.06	24.78±0.03

Bo‘yoqlarni ajratish jarayonida biz nanogibrid fibroin/kremnezem adsorbentlaridan foydalandik va taqqoslash maqsadida mikrosferik silikagelni ishlatdik. Ushbu stasionar fazalarning zarra hajmi 10±1 µm bo‘lgani sababli, ularni qo‘llagan yupqa qatlamli xromatografiya yuqori samarali hisoblanadi. Olingan natijalar Rf qiymatlari shaklida 4-jadvalda keltirilgan.

Quyidagi bo‘yoqlarni ajratish imkoniyatlari o‘rganib chiqildi: metiloranj, Rodamin-J, Sudan-I va Sudan-IV. Tadqiqot natijalari shuni ko‘rsatdiki, fibroin/kremnezem gibrid adsorbentlar yordamida bo‘yoqlarni yupqa qatlamli xromatografiya orqali samarali ajratish mumkin. Jadvalda bo‘yoq aralashmalarining stasionar fazadagi Rf koeffitsientlari, fibroin:TƏOS (F:T) nisbatlari bo‘yicha keltirilgan.

Olingan ma’lumotlar shuni ko‘rsatadiki, Rf qiymatlari bilan baholaganda bo‘yoqlarni ajratish samaradorligi fibroin miqdori oshgan sari ortadi. Eng yuqori ajratish samaradorligi fibroin:TƏOS 0,03:1 nisbatida kuzatildi, bu esa boshlang‘ich reagentlar tanlangan nisbatining optimal ekanligini tasdiqlaydi.

ISSN 3030-3907

4-Jadval

O‘rganilayotgan sorbentlarda bo‘yoq moddalarining Rf taqsimlanish koeffitsientlari

Adsorbent	R_f*			
	Metiloranj	Rodamin-J	Sudan-I	Sudan-IV
Mikrosferik silikagel	0,80	0,39	0,61	0,54
AFK2	0,72	0,24	0,44	0,28
AFK3	0,73	0,31	0,55	0,33

* Ajratuvchi eritma (eluent): n-geksan va izopropil spirti aralashmasi (1:1 nisbatda)

Olingan natijalar shuni ko‘rsatadiki, fibroin/kremnezem adsorbentlari (AFK2 va AFK3) selektivlik bo‘yicha silikageldan (MS) ustun ekan. Yupqa qatlamli xromatografiya usulida olingan Rf qiymatlarini sifat jihatdan taqqoslash esa shuni bildiradiki, eng samarali bo‘yoq ajratish nanogibrid fibroin/kremnezem adsorbenti (AFK3)da amalga oshadi, chunki yupqa qatlamli xromatografiyada o‘rganilayotgan bo‘yoqlarni aniq identifikatsiya qilish mumkin.

Olingan natijalar asosida xulosa qilinsa, nanogibrid fibroin/kremnezem adsorbentlari silikagel bilan solishtirganda bo‘yoqlarni yupqa qatlamli xromatografiya usulida ajratish uchun ko‘proq samarali stasionar faza hisoblanadi, bunda harakatlanuvchi faza sifatida n-geksan–izopropanol aralashmasi (1:1 hajmiy nisbatda) ishlatiladi. Bu yuqori samaradorlikning sababi, fibroin/kremnezem adsorbentining strukturasi ichida mavjud silanol guruhi bilan birga NH_2-, OH- va COOH- kabi peptid zanjirlarining yon guruhlari ham xromatografik jarayonga ta’sir ko‘rsatadi. Ushbu guruhlar sintez qilingan fibroin/kremnezem adsorbentlariga turli organik bo‘yoqlarni ajratish uchun faol markazlar sifatida xizmat qilish imkonini beradi.

Xulosa

Shunday qilib, in situ zol-gel usuli orqali bir bosqichda ipak fubroini va tetraetoksisilan asosida mezog‘ovakli fibroin/kremniy oksidi adsorbenti sintez qilindi hamda ularning fizik-kimyoviy xossalari o‘rganildi. Aniqlanishicha, fibroin/kremnizom adsorbentini sintez qilish jarayonidagi zoll-gelning o‘tish bosqichi bir necha daqiqa ichida amalga oshadi, maqsadli mahsulotning eng yuqori chiqishi esa fibroin:TƏOS = 0,03:1 nisbatida kuzatiladi.

Optimal sharoitlarda olingan mikrosferik fibroin/kremnezem adsorbentining strukturaviy tahlili shuni ko‘rsatdiki, 29 nm g‘ovak o‘lchamiga va 318 m^2/g solishtirma yuzaga ega adsorbent mezog‘ovakli materiallar toifasiga kiradi va uni yupqa qatlamli xromatografiya (YQX) uchun adsorbent sifatida qo‘llash mumkin.

ISSN 3030-3907

SEM usuli yordamida o‘tkazilgan tahlillar natijasida olingan adsorbent namunalari mikrosfera shaklidagi morfologiyaga ega ekani aniqlandi. Elementar tarkib tahlili esa gibrid material tarkibida fibroin va kremnezemning mavjudligini tasdiqlaydi. Sintez qilingan mikrosferik fibroin/kremnezem adsorbenti bo‘yoq moddalarini samarali ajratish uchun yupqa qatlamli xromatografiyada mos adsorbent sifatida ishlatilishi mumkin.

Ish O‘zbekiston Respublikasi Oliy ta’lim, fan va innovatsiyalar vazirligining moliyaviy ko‘magida bajarildi (loyiha FZ-2020093090).

ADABIYOTLAR

1. Prerna D., Ramanand J. Comparative study of physical and thermal properties of Chitosan – Silica hybrid coatings prepared by sol-gel method. Pelagia Reseach Library, Der Chemica Sinica. 2012;3(3), P.589-601.

2. Zou H., Wu S., Shen J. Polymer/silica nanocomposites, preparation, characterization, properties, and applications. Chem. Rev. 2008;108(9), P.3893-3957.

3. Nassar, E.J.; Ciuffi, K.J.; Calefi, P.S.; Rocha, L.A.; De Faria, E.H.; Silva, M.L.; Fernandes, C.N. Biomaterials and sol–gel process: A methodology for the preparation of functional materials. In Biomaterials Science and Engineering; IntechOpen: London, UK, 2011.

4. Shchipunov, Y.A.; Karpenko, T.Y.Y.; Krekoten, A.V. Hybrid organic–inorganic nanocomposites fabricated with a novel biocompatible precursor using sol-gel processing. Compos. Interfaces 2005, 11, P.587–607.

5. Jyun-De Liang, Lu-Kuan Tsai, Shaowei Chai, Yao Zhao, Yuan-Ching Chiang, Yanjun Dai, Sih-Li Chen. Experimental investigation and analysis of alumina/polymer/alginate composite desiccant materials. Energy 2023, 280, P. 128154.

6. Yuan Gao, Miaowen Jiang, Xunming Ji. Preparation and characterization of silk fibroin/silica thermal insulation coatings on catheters. Surface Innovations 2023, 11, (1-3), P.155-168.

7. Б.Д. Кабулов, Т.А. Грабовская, С.В. Залялиева. Микросферический силикагель для высокоэффективной жидкостной хроматографии. Журнал Физической Химии. – 1993. - том 67 - №10. - С.2070-2072.

8. Шакарова Д.Ш., Бегимкулова Ч.К., Перри С.С. Золь-гель синтез фиброин/кремнеземного наногибридного адсорбента и его характеристика// Композиционные материалы 2024 №4, С. 104-107.

ISSN 3030-3907