ISSN 2521-6317

Journal of Baku Engineering University

CHEMISTRY *and* BIOLOGY

Volume 1
Number 1
2017

Journal is published twice a year
Number - 1. June, Number - 2. December

An International Journal

http://journal.beu.edu.az

Journal of Baku Engineering University *Chemistry and Biology*

Founder

Havar Mammadov

Editor-in-chief

Niftali Qodjayev

Co - Editors

Ramil Rzayev

Hasanaga Mayilov

Editorial advisory board

Ahmed Haciyev (Institute of Physiology, Azerbaijan)
Asif Manafov (Institute of Zoology, Azerbaijan)
Etibar Ismaiylov (Institute of Petrochemical Process)
Khudaverdi Gambarov (Baku State University, Azerbaijan)
Niyaz Safarov (Biotechnology Research Centre, BSU,Azerbaijan)
Nagi Musayev(Baku State University, Azerbaijan)
Penah Muradov (Institute of Microbiology, Azerbaijan)
Ralfred Hasanov (Baku State University, Azerbaijan)
Ramin Bayramli (Azerbaijan Medical University, Azerbaijan)
Rufat Agalarov (Biotechnology Research Centre, BSU, Azerbaijan)
Ulviyya Hasanova (Baku State University, Azerbaijan)
Yashar Feyziyev (Institute of Botany, Azerbaijan)
Yusif Abdullayev (Baku Engineereng University, Azerbaijan)
Gulshan Agayeva(Baku State University, Azerbaijan)

International Advisory board

Abel Maharramov (Baku State University, Azerbaijan)
Aneli Nedelcheva (Sofia University "St.Kliment Ochridski" Bulgaria)
Atta-ur- Rahman (Universiy of Karachi, Paksitan)
Alexey Shaytan (Russian, Moscow State University)
Garib Murshudov (York Academi, London, UK)
Ismayil Aliyev (BSU, Azerbaijan)
Memmed Babanli (Baku State University, Azerbaijan)
Metin Balci (METU, Turkey)
M. Iqbal Choudhary (Universiy of Karachi, Paksitan)
Nurettin Shahin (Mugla University, Turkey)
Suleyman Allahverdiyev (Russian Academy of Sciences, Russia)
Taleh Yusifov (University of California, USA)
Vagif Abbasov (Institute of Petrochemical Process, Azerbaijan)
Valida Ali-zade (Institute of Botany, Azerbaijan)
Valentin Ananikov (Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russia)
Valeri I. Bukhtiyarov (Boreskov Institute of Catalysis, Russia)
Vladimir Pashenko (Moscow State University, Russia)
Yunus Dogan (Ege University, Turkey)
Elshad Gurbanov (Baku State University, Azerbaijan)
Sveta Demuxammedova (Baku State University, Azerbaijan)

Executive Editors

Shafag Alizade

Assistant Editors

Gulnara Akhverdiyeva

Rana Abbasli

Design

Ilham Aliyev

Contact address

Journal of Baku Engineering University
AZ0101, Khirdalan city, Hasan Aliyev str. 120, Absheron, Baku, Azerbaijan
Tel: *00 994 12 - 349 99 95* ***Fax:*** *00 994 12 349-99-90/91*
e-mail: *chemstrybiology@beu.edu.az,* *journal@beu.edu.az*
web: *http://journal.beu.edu.az*
facebook: *Journal Of Baku Engineering University*

Copyright © Baku Engineering University

ISSN 2521-6317

ISSN 2521-6317

Journal of Baku Engineering University

CHEMISTRY AND BIOLOGY

Baku - AZERBAIJAN

Journal of Baku Engineering University

CHEMISTRY AND BIOLOGY

2017. Volume 1, Number 1

CONTENTS

Synthesis and plasticizing properties of some esters obtained on the basis of reaction (1,2-dichloroethylene) benzene with potassium salts of carboxylic ACIDS
Məhərrəmov A.M., Məmmədov Ş.M., Dürüskari G.Ş., Qarazadə X.A., Lütfəliyev A.H., Məhərrəmov M.N. 3

Оптимизация процесса получения полиэтиленового масла олигомеризацией этилена в присутствииzr- содержащей комплексной каталитической системы
Велиева Фируза, Ханметов Акпер, Хамиев Матлаб, Джафаров Расим, Алиева Рейхан 7

The oxidation of tetralin and naphthene concentrate of diesel fractions extracted from a mixture of Azerbaijani oil, in the presence of iron-containing carbon nanofibers
Aygun Aliyeva 12

The synthesis of 2-Hydroxy-5-cyclohexylacetophenone
R.Z.Bagirzade, S.M.Asgerzade, I.K.Nezerov, M.M.Chalishkan, Ch.K.Rasulov 17

Assessment of anthropogenic impact on polycyclic aromatic hydrocarbons pollution in aquatic ecosystems
H. Kh. Khalilova 22

Researching of kinetic laws of carbon dioxside with water steam with participation of catalyst Fe, Ni / γ-Al_2O_3
Ш.А. Тагиева, Р.П. Джафаров, А.А. Касимов 28

Sorption of doxorubicin with poliacrylic acid based hydrogel and researching their structures
S.M. Mammadova, Sh.Z.Tapdigov, S.F.Humbatova, S.F.Safaraliyeva, M.Kh. Hasanova, N.A.Zeynalov 35

Fenolun КУ-23 katalizatorunun iştirakında piroliz prosesinin C4- fraksiyasının dimerləşmə məhsulları ilə alkilləşmə reaksiyaları
V.H. Mirzəyev 44

Модификация полимера для последующего использования в качестве сорбента
Керимова Эллада Сабир кызы 51

Distribution regularities, geochemical characteristics of oil shale in Azerbaijan and hydrocarbon potential of eocene-miocene sediments
O.R. Abbasov 55

Biomorphological features of aegilops Tauschii L. distributed in different ecological conditions of Azerbaijan
Mahammad Eldarov 67

Synthesis and research of diester obtained on the base of capril acid and monoesters of propylene acid diphenololpropane in the presence of ionic liguids catalyst
Peçorin Kərimov, Olmas Ələsgərova, Səyyarə Əliyeva, Houmaan Farzaneh, Elnarə Quliyeva 75

The electrophysiological analysis of the contemporaneous performance on ion transport properties of plasma membranes of plant cells
A. Hasanova, S. Ragimova, Sh. Najafaliyeva, P. Alieva, N. Musayev 79

Character of crosslinking isoprene nitrile elastomer with influence of irradiation and temperature
Khankishiyeva R., Aliyeva S., Mammadov J., Ahmedova S., Akhundzada H., Mammadov S. 87

Применение фуллеренов в медицине и биологии
Э.Б.Зейналов, С.А.Алиева, М.И.Надири, Л.И.Ахмедова, Ф.М.Мамедов, Н.А.Абдурахманова, А.Р.Багиева 96

Glostiridium similar bacteries in nature biochemical indicators
M.R. Shafiyeva 108

Katalitik krekinqin və pirolizin "maye" qazlarının tərkibinə daxil olan karbohidrogenlərin ion-maye mühitlərində müxtəlif çevrilmələri
Məmmədova Y.M., Əliyeva R.V. 117

2017. Volume 1, Number 1 Pages 3-6

UOT 547.52/.68

SYNTHESIS AND PLASTICIZING PROPERTIES OF SOME ESTERS OBTAINED ON THE BASIS OF REACTION (1,2-DICHLOROETHYLENE) BENZENE WITH POTASSIUM SALTS OF CARBOXYLIC ACIDS

MƏHƏRRƏMOV A.M., MƏMMƏDOV Ş.M., DÜRÜSKARİ G.Ş., QARAZADƏ X.A., LÜTFƏLİYEV A.H., MƏHƏRRƏMOV M.N.

Bakı Dövlət Universiteti

Bakı / AZƏRBAYCAN

garazade77@mail.ru

ABSTRACT

The article presents results of studies of processes of esters synthesis by reaction of (1,2-dihalogen ethyl) benzenes with some potassium salts of carboxylic and oil acids, as well as their plasticizing properties for nitrile-butadiene elastomers.

For this purpose, we found optimal conditions for obtaining the esters and the dependence of elastomer properties on theirs composition.

Keywords: esters, nitrile-butadiene elastomer, oil and carboxylic acids, optimum condition.

(1,2-DİHALOGENETİL)BENZOLUN KARBON TURŞULARIN KALİUM DUZLARI İLƏ REAKSİYALARI ƏSASINDA BƏZİ MÜRƏKKƏB EFİRLƏRİN SİNTEZİ VƏ PLASTİFİKATOR KİMİ XASSƏLƏRİ

XÜLASƏ

Məqalədə (1,2-dihalogenetil)benzolların bəzi karbon və neft turşuların kalium duzları ilə reaksiyaları əsasında mürəkkəb efirlərin sintezinin və onların butadien-nitril elastomeri əsasında elastomer qarışığı kimi xassələrin tədqiqinin nəticələri verilmişdir.

Bununla əlaqədar mürəkkəb efirlərin alınması üçün optimal şərait müəyyən edilmiş və elastomer materialının xassələrinin tərkibdən asılılığı açıqlanmışdır.

Açar sözlər: mürəkkəb efirlər, butadien-nitril elastomeri, karbon və neft turşuları, optimal şərait.

СИНТЕЗ И ПЛАСТИФИЦИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ (1,2-ДИХЛОРЭТИЛ)БЕНЗОЛОВ С КАЛИЕВЫМИ СОЛЯМИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

РЕЗЮМЕ

В статье приведены результаты исследований процессов синтеза сложных эфиров реакцией (1,2-дигалогенэтил)бензолов с калиевыми солями некоторых карбоновых и нефтяных кислот, а также пластифицирующие свойства их для бутадиен-нитрильных эластомеров.

С этой целью найдены оптимальные условия получения сложных эфиров и установлена зависимость свойств эластомеров от их состава.

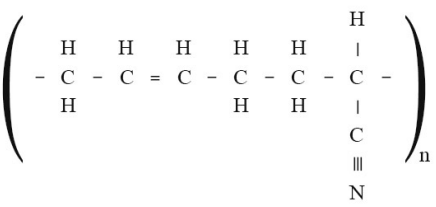
Ключевые слова: сложные эфиры, бутадиен-нитрильный эластомер, карбоновые и нефтяные кислоты, оптимальное условие.

Mürəkkəb efirlər polimerlərin və elastiomerlərin alınmasında plastifikator kimi geniş istifadə olunur [1-4]. Lakin qeyd etmək lazımdır ki, neft və maşınqayırma sənayelərinə tələbat artdıqca daha keyfiyyətli polimerlərin və elastiomerlərin alınmasına ehtiyac yaranır. [5,6]. Bu səbəbdən hazırki iş (1,2-dihalogenetil)benzolların bəzikarbon və neft turşuların kalium duzlarının reaksiyaları əsasında mürəkkəb efirlər sintez edilmiş və butadien-nitril elastiomerlərin alınmasında plasifikator kimi xassələri öyrənilmişdir.

Butadien-nitril əsaslı nanokompozit materialın alınması mexaniki üsulla olub, vərdənədə 30-40°C-də,15-20 dəq. ərzində qarışdırıldıqdan sonra, polimer kompozit termopressdə (423K x 5-7 dəq.)vulkanlaşdırılıb.

Polimer qarışığının plastikliyi və sərtliyi Defometr cihazında, Muniye görə özlülüyün vaxtdan asılı olaraq dəyişməsi Analiz rotacion viskozimetrində aparılıb (BR-3). Kompozitlərin molekul kütləsinin çıxımı kapilyar Vizkozimetrik üsulu ilə, molekul kütləsini isə Mark--Xauvink düstüruna görə hesablanmışdır [7].

Butadien-nitril elastomeri-BNE



Ilkin birləşmələr kimi (1,2-dixloretil-, 1,2-dibrometil)benzollardan, pentan, nonan turşuların və neft turşuların 160-175 ^{0}C/1 mm fraksiyasının kalium duzlarından istifadə edilmişdir. Mürəkkəb efirlərin alınması üçün optimal şərait müəyyən etmək məqsədilə bəzi amillərin reaksiyanın gedişinə təsiri öyrənilmişdir. Reaksiyaların əlavə aktivləşdirilməsi üçün müvafiq turşulardan istifadə edilmiş vəalınan nəticələr 1-ci cədvəldə göstərilmişdir.

Cədvəldən göründüyü kimi, (1,2-dihalogenetil)benzolların karbon turşuların kalium duzları ilə efirləşmə reaksiyaları kifayət qədər sərt şəraitdə gedir. Efirlərin çıxımı temperaturdan, rea gentlərin mol nisbətindən, reaksiyaların aparılma vaxtından və karbon turşuların aktivləşdirici təsirindən göstərilən tərzdə asılıdır.

Cədvəl 1. (1,2-Dihalogenetil)benzolların turşuların kalium duzları ilə reaksiyalarının gedişinə bəzi amillərin təsiri (1,2-dixloretil)benzolun (1) pentan turşunun kalium duzu (II) ilə efirləşməsi

Mol nisbətlər		T, ^{0}C	Reaksiyanın aparılma vaxtı, saat	Pentan turşu, ml	Efirin çıxımı, %
I	II				
0,1	0,25	140	14	50	80,2
0,1	0,25	150	14	50	85,4
0,1	0,25	130	14	50	65,6
0,1	0,20	150	14	50	64,9
0,1	0,25	150	10	50	58,0
0,1	0,25	150	14	30	75,0
0,1	0,25	140	14	80	84,0

(1,2-dixloretil)benzolun (1) nonan turşunun kalium duzu (III) ilə efirləşməsi

Mol nisbətlər		T, ^{0}C	Reaksiyanın aparılma vaxtı, saat	Nonan turşu, ml	Efirin çıxımı, %
I	III				
0,1	0,25	150	14	50	80,4
0,1	0,25	140	14	50	76,5
0,1	0,25	150	12	50	65,4
0,1	0,20	150	14	50	60,5
0,1	0,25	150	14	40	70,0
0,1	0,25	150	14	60	75,0

(1,2-dibrometil)benzolun (II) nonan turşunun kalium duzu (III) ilə efirləşməsi

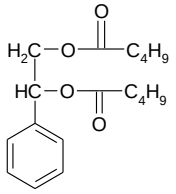
Mol nisbətlər		T, ^{0}C	Reaksiyanın aparılma vaxtı, saat	Nonan turşu, ml	Efirin çıxımı, %
II	III				
0,1	0,25	150	14	50	88,0
0,1	0,25	150	12	50	80,0
0,1	0,25	150	10	50	65,7
0,1	0,25	150	10	70	70,8

(1,2-dibrometil)benzolun (II) neft turşuların 160-175 0C/1mm fraksiyasının kalium duzu (IV) ilə efirləşməsi

Mol nisbətləri		T, ^{0}C	Reaksiyanın aparılma vaxtı, saat	Turşu, ml	Efirin çıxımı, %
II	IV				
0,1	0,25	150-160	12	50	71,0
0,1	0,25	150-160	15	50	80,5
0,1	0,25	150-160	17	50	85,0
0,1	0,30	150-160	20	80	92,5
0,1	0,25	150-160	20	50	85,4

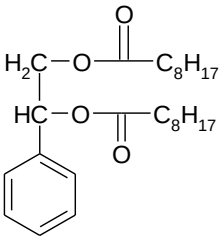
Sintez edilən mürəkkəb efirlərin fiziki-kimyəvi sabitləri aşağıdakı kimi olmuşdur:

1-Feniletan-1,2-diildipentanoat:



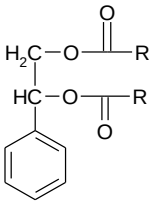
Q.tem 138-140^{0}C/1mm, d^4_{20}1,0213, n_D^{20}1,4790 MR_D83,76; hesabl. 84,79

1-Feniletan-1,2-diildinonanoat:



Q.tem 193-195^{0}C/1mm, d^4_{20}0,9599, n_D^{20}1,4740 MR_D122,38, hesabl. 121,99

1-Feniletan-1,2-diildialkildikarboksilat



Q.tem 250-270^{0}C/1mm,d^4_{20}0,9499, n_D^{20}1,5000

(1,2-Dibrometil)benzolun neft turşuların 160-175^{0}C/1 mm fraksiyasının kalium duzları ilə reaksiyasından alınan mürəkkəb efirlər SKN-26 markalı butadien-nitril elastiomerlərin alınmasında plastifikator kimi xassələri ətraflı öyrənilmişdir. Alınan vulkanizatların təyin edilən reoloji, dinamiki, fiziki-mexaniki və plasto-elastik xassələri 2-cicədvəldə göstərilmişdir [8,9].

Cədvəl 2. Butadien-nitril elastomeri əsaslı elastomer qarışığının fizika-mexaniki və plasto-elastik göstəriciləri

№ s/s	Inqridiyentlərin adlandırılması	Məlum olanlar			Prototip	Tövsiyə olunan variantlar		
		1	2	3		1	2	3
1	Pressdə vulkanlaşma sürəti, dəq	40	42	45	40	30	30	30
2	Muniyə görə özlülük, ş.v.	120	100	95	105	60	65	75
3	Doldurucunun iştirakı olmadan qarışıqların kapilyar viskozimetrə görə molekul kütləsi, dq/l	$4,5x10^5$	$5x10^5$	$6x10^5$	$4,9x10^5$	$2,5x10^5$	$3x10^5$	$7x10^5$
4	Dartılma zamanı, σ Mpa	18,0	20,5	16,3	17,9	20,0	21,0	21,5
5	Nisbi uzanma, Ɛ %	390	280	410	400	405	395	380

6	Qalıq uzanma, k %	30	30	35	35	20	19	19
7	Şoruya görə bərklik, ş.v.	80	82	84	78	66	68	70
8	Elastiklik, E %	25	25	25	33	35	40	45
9	Nisbi qalıq deformasiyasının əmsalı, (150 ^{0}Cx24 s.), %	77	77	68	82	57	52	55
10	Istiliyin təsirindən köhnəlmə əmsalı (150 ^{0}C/150 s.) Möhkəmliyə görə, f_r	0,61	0,66	0,70	0,68	0,85	0,85	0,89
	Dinamiki davamlılığına görə, N	0,55	0,57	0,63	0,70	0,80	0,82	0,83
11	Toluol qarışığında şişmə zamanı kütlənin dəyişməsi (80 ^{0}C, 24s.), % (küt.)	130	147	151	157	88	94	100

Cədvəlin göstəricilərinə görə qeyd etmək olar ki, SKN-26 əsasında hazırlanan elastomer materialı neft və maşınqayırma sənayesində geniş tətbiq oluna bilər. Belə ki, vulkanizatın 150 ^{0}C-də saxlanması köhnəlmə əmsalına, dinamiki davamlığa və prosesin gedişinə demək olar ki, təsir etmir [10,11].

Istismar prosesi zamanı fiziki-mexaniki xassələrin stabil qalması, bərkliyi, istiliyə davamlığı, elastikliyi, dinamiki xassələrin saxlanması materialın keyfiyyətinin aşağı düşməsinin qarşısını alır.

ƏDƏBİYYAT

1. Sh. M. Mammadov, "Synthesis, processing & vulcanization of NBR", LAP. LambertAcademic, Germany, pp. 340, 2015.
2. Patent RF 2129132 Cl, 20.04.1999
3. Patent BF 2492193, 08.05.2010
4. Patent RF №2477297 10.03.2013
5. Сеничев В.Ю. О пластификации бутадиен – нитрильных каучуков./В.Ю. Сеничев, В.В. Терешатов // Каучук и резина. – 2004.– №1.-С. 24–26.
6. Пройчева А.Г. Новые пластификаторы для резин на основе полярных каучуков./А.Г. Пройчева, Ю.Л. Морозова // Каучук и резина. –2003.– №3. – с. 23–31.
7. Рейхсфельд В. О., Еркова Л. Н., Рубан В. Л. Лабораторный практикум по синтетическим полимерам, 2002. М. Химия, стр.97-101.
8. M. Akay, "İntroduction to polymer science and technology", MA &Ventus Publishing ApS, pp.269, 2012.
9. E. V. Kuznitsov, S. M. Divgun, L. A. Budarina "Praktikumpokhimii I fizikipolimerov" (Laboratory Works on Polymer Chemistry and Physics), Moscow, Khimiya, pp.380, 1977.
10. *J. R. Dunn*, '*Carboxylated Rubber*' in "Handbook of Elastomers", 2nd ed., A. K..Bowmick, and H. L. Stephens, Eds., Marcel Dekker, New York, pp. 561, 2001
11. Соколовский, А.А. Резина как конструкционный материал для нефте- газодобывающего оборудования /А.А. Соколовский // Химическая техника. - 2003. - №3. - С. 20-22..

JOURNAL OF BAKU ENGINEERING UNIVERSITY - CHEMISTRY AND BIOLOGY
2017. Volume 1, Number 1 Pages 7-11

UOT: 65.018.2:678.742.2:547.915

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНОВОГО МАСЛА ОЛИГОМЕРИЗАЦИЕЙ ЭТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИZr- СОДЕРЖАЩЕЙ КОМПЛЕКСНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

ВЕЛИЕВА ФИРУЗА, ХАНМЕТОВ АКПЕР, ХАМИЕВ МАТЛАБ, ДЖАФАРОВ РАСИМ, АЛИЕВА РЕЙХАН

Институт Нефтехимических процессов им. Ю.Г.Мамедалиева

Баку / АЗЕРБАЙДЖАН

djafarov_rasim@mail.ru; mxamiyev@yahoo.com

РЕЗЮМЕ

Изучен процесс олигомеризации этилена в полиэтиленое масло в присутствии комплексной каталитической системы состоящей из бис(2-пиперидинилгидрохлоридметил-4-метил фенолят) циркониумдихлорида и этилалюминийдихлорида. На основании экспериментальных данных разработана регрессионная модель, отражающая влияние основных технологических факторов (давления - Z_1, температуры - Z_2,мольного соотношения компонентов - Z_3, количества катализатора – Z_4)на показатели процесса (активность катализатора, состав олигомера). Проведен статистический анализ полученных моделей, доказана адекватность разработанных уравнений экспериментальным данным. Найдены оптимальные значения входных переменных (Z_1,Z_2,Z_3,Z_4) позволяющие определить максимальный выход олигомера, выкипающий при температуре >350^{0}C.

Ключевые слова: олигомеризация, этилен, полиетиленовое масло, регрессионная модель, адекватность, оптимизация.

THE OPTIMIZATION OF THE PROCESS FOR OBTAINING POLYETHYLENE OILS BY OLIGOMERIZATION OF ETHYLENE IN THE PRESENCE OF Zr-CONTAINING COMPLEX CATALYTIC SYSTEM

ABSTRACT

The process oligomerization of ethylene to polyethylene oils was studied in the presence of complex catalytic systems consisting of polyethylene complex catalytic system consisting of bis - [(N – 2 - methyl piperidinylhydro chloridemethyl -4- methyl) phenoxy] zirconium dichloride and ethyl aluminium dichloride. On the basis of experi mental data developed the regression model, which reflects the influence of the main technological factors (pressure - Z_1, temperature - Z_2, the molar ratio of the components - Z_3, the amount of the catalyst - Z_4) on the indicators of the process (activity of the catalyst, the composition of the oligomer). A statistical analysis of the models and proved the adequacy of the developed equations on the experimental data. It was found the optimal values of the input parameters (Z_1, Z_2, Z_3, Z_4) which allowing to determine the maximum yield of oligomer, with boiling point > 350^{0}C.

Key words: oligomerization, ethylene, polyethylene oils, regression model, adequacy, optimization.

SİRKONİUM TƏRKİBLİ KOMPLEKS KATALİTİK SİSTEMİN İŞTİRAKINDA ETİLENİN OLİQOMERLƏŞMƏSİ İLƏ POLİETİLEN YAĞLARININ ALINMASI PROSESİNİN OPTİMALLAŞDIRILMASI

XÜLASƏ

Etilenin polietilen yağlarına oliqomerləşməsi prosesi bis-[(N-2-metil piperidinil hidroxlorid-4-metil)fenolato] sirkonium dixlorid və etilalüminium dixloriddən ibarət kompleks katalitik sistemin iştirakında öyrənilmişdir. Təcrübinəticələr əsasında prosesin göstəricilərinə (katalizatorun aktivliyi, oliqomerin tərkibi) texnoloji amillərin (təzyiq- Z_1, temperatur - Z_2,komponentlərin molyar nisbəti - Z_3, katalizatorun miqdarı – Z_4) təsirini əks etdirən reqressiya modeli işlənib hazırlanmışdır. Təcrübi nəticələr əsasında alınmış modelin statistik analizi aparılmış, tədqiq olunan tənliklərin uyğunluğu sübut edilmişdir. 350^{0}C – dən yüksək temperaturda qaynayan oliqomerin maksimal çıxımını təyin etməyə imkan verən giriş parametrlərin optimal qiymətləri tapılmışdır.

Açar sözlər: oliqomerləşmə, etilen, polietilen yağı, reqressiya modeli, adekvatlıq, optimallaşma.

Олигомеризация этилена в присутствии гомогенных комплексных каталитических систем является одним из основных промышленных процессов получения высших линейных α –олефинов [1-3]. Высшие линейные α-олефины (C_8и выше) используются в производстве синтетических поли α-олефиновых масел, пластификаторов, ингибиторов, деэмульгаторов и т.д. [4-6].

Гомогенные металлокомплексные катализаторы олигомеризации этилена имеют такие недостатки, как сложность отделения катализатора от продуктов реакции и невозможность рециклизации катализатора для повторного использования в процессе.

В последние годы процессы олигомеризацииэтилена интенсивно исследуются в присутствии комплексных каталитических систем с участием ионных жидкостей [7-9]. Проведение процесса олигомеризации этилена в ионных жидкостях позволяет осуществить процесс в двухфазной системе и обеспечивает отделение катализатора от продуктов реакции и рециклизациюкатализаторавместе с ионной жидкостью.

В процессе олигомеризации этилена в качестве металлсодержащего компонента катализатора используются также соединения металлов с лигандами,содержащиеионно жидкостные заместители [10,11]. При этом продукт реакции легко отделяется от катализатора и катализатор успешно может быть использован повторно.

В работах [12,13] нами приведены результаты исследований олигомеризации этилена в присутствии комплексных каталитических систем на основе соединений циркония с лигандами, содержащими ионно-жидкостные заместители. Было установлено, что при олигомеризации этилена в присутствии каталитической системы, состоящей из бис[(2-пиперидинилгидрохлоридметил-4-метил фенолят) цирконiумдихлорида и $C_2H_5AlCl_2$ в растворе гептана. Продуктами реакции являются олигомеры этилена с числом углеродных атомов C_4-C_{20+} и выше.Выход фракции C_4-C_6, C_8-C_{18} и масляной фракции, выкипающей выше 350^0C составляет соответственно 13,3%, 26,7% и 60%. Исследованием установлено, что масляная фракция, состоящая из высокоразветвленных молекул, содержащих в структуре нафтеновые кольца, имеет низкий индекс вязкости и по физико – химическим свойствам близка к вазелиновым маслам.

Целью данной работы является оптимизация процесса получения полиэтиленового масла олигомеризацией этилена в присутствии каталитической системы, состоящей из бис(2-пиперидинилгидрохлоридметил-4-метил фенолят) цирконiумдихлорида и этил алюминийдихлорида в среде гептана.

Процесс олигомеризации этилена осуществляли в стальном автоклаве с емкостью 200 мл, снабженном магнитной мешалкой. Чистый и высушенный автоклав предварительно отвакуумировали при нагревании в течение 1,5 – 2,0 часов при температуре 70 – 80^0C. Затем автоклав охлаждали до комнатной температуры и в него подавали сухой инертный газ (азот или аргон). В токе инертного газа в автоклав помещали соединения циркония в 50 мл гептана и смесь перемешивали магнитной мешалкой. К полученной суспензии добавляли раствор $C_2H_5AlCl_2$ в гептане при мольном соотношении компонентов катализатора Al :Zr равном (30÷50) : 1.После этого автоклав закрывали, присоединяли к линии этилена и помещали в термостатированную водяную баню. При достижении содержимого автоклава температуры 90^0Св автоклав подавали этилен под давлением 25 атм. Реакцию олигомеризации проводили при 90-150^0C в течение 5 часов при постоянном давлении этилена. Давление этилена в автоклаве поддерживали подпиткой при помощи

вентиля тонкой регулировки. Затем автоклав охлаждали до комнатной температуры, непрореагировавший этилен и димеры этилена – бутены медленно пропускали через ловушку, охлаждаемую смесью льда с солью. При этом, димеры этилена конденсировались в ловушке. Затем автоклав открывали в инертной атмосфере, олигомеры этилена с гептаном сливали, гетерогенный цирконий содержащий, компонент катализатора, повторно использовали в реакции олигомеризации этилена, в связи с чем, в автоклав добавляли 50 мл гептана и этилалюминийдихлорида, и реакцию проводили, как указано выше. Таким образом, Zr-содержащий компонент катализатора был использован повторно в 10-и циклах олигомеризации этилена. При этом активность катализатора существенно не менялась.

Олигомеризат обрабатывали 10% - ным водным раствором NaOH, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, высушивали над прокаленной Al_2O_3и фракционировали с выделением фракции с температурой кипения до 350^0C, представляющей собой низкомолекулярные олигомеры этилена и выше 350^0C, представляющая собой вязко-текучую маслянистую жидкость.

Было изучено влияние режимных параметров (давления – Z_1, температуры -Z_2, мольного соотношения компонентов катализатора – Z_3 и количества катализатора – Z_4) на процесс олигомеризации этилена. Эксперименты проводились в среде гептана под давлением 18 – 50 атм, в температурном интервале 90–150^0C. Результаты лабораторных исследований представлены в таблице 1.

Учитывая количество опытов m=9 и факторов n=4, выходную функцию можно представить в виде линейного полинома

$$y_к = a_0 + \sum_{i=1}^{4} a_i \cdot z_i + \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^{4} a_{ij} \cdot z_i z_j \;\; k = 1,2,3 \qquad (1)$$

где $y_к$ – отклики; z_i – факторы; a_i – коэффициенты в уравнении регрессии.

Для определения коэффициентов уравнения (1) была использована программа “S-plus 2000 professional”,разработанная компанией «Mathwork»для автоматизированной математической обработки экспериментально полученных данных,т.е. для статистического анализа данных, расчета коэффициентов регрессии

Таблица 1. Влияние условий олигомеризации этилена на выход и состав продукта реакции.

№	P (МПа), Z_1	T ^{0}C, Z_2	Zr : Al, Z_3	Количество катализатора, г (Zr,ммол), Z_4	Активность катализатора, г продукта/ г Zr час, y_1	Состав и продукта, % мас	
						<350^{0}C, y_2	>350^{0}C, y_3
1	30	90	1 : 30	0,3, (42)	156	40,0	60,0
2	30	120	1 : 30	0,3, (42)	207	58,1	41,9
3	30	150	1 : 30	0,3, (42)	318	67,3	32,7
4	30	90	1 : 30	0,6, (84)	232	38,4	61,6
5	18	90	1 : 30	0,6, (84)	110	68,8	31,2
6	40	90	1 : 30	0,3, (42)	257	36,8	63,2
7	50	90	1 : 30	0,3, (42)	435	32,5	67,5
8	30	90	1 : 40	0,3, (42)	311	35,8	64,2
9	30	90	1 : 50	0,3, (42)	287	42,5	57,5

коэффициентов парной корреляции для указанных выборок [14]. В табл. 2 представлены значения коэффициентов уравнениярегрессии (1)

Таблица 2. Вычисленные значения коэффициентов уравнения регрессии.

$y_к$	коэффициенты уравнения регрессии							
	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_{13}	a_{14}	a_{24}
y_1	-44,5	7,538	0,7094	-0,00012	-0,000320	0,2675	-8,99	5,61
y_2	6,78	1,79	-0,22	0,00012	0,000015	0,000758	-7,253	2,36
y_1	93,21	- 1,79	0,221	0,00013	0,000014	-0,000728	0	7,25

Оценка значимости коэффициентов регрессии подтверждена значимым коэффициентом корреляции, критерием Стьюдента, а также ошибкой аппроксимации опыта, которая имеет вид:

$$t_i = \frac{|a_i|}{\sqrt{S_a^2}}; \quad (2)$$

где S_a^2 – ошибка опыта. Определив численные значения S_a^2 и подставляя в уравнения 2, проверяем коэффициенты на значимость.

Так, расчеты показали, что коэффициенты a_3 и a_4 для первого управления, a_3, a_4, a_{14} для второго управления a_3, a_4, a_{13}, a_{14} для третьего управления незначимые и их можно исключить из уравнений. Тогда окончательные уравнения примут вид:

$$y_1 = -445 + 7{,}538 \cdot z_1 + 0{,}7094\, z_2 + 0{,}2675 \cdot z_1 \cdot z_3 - 8{,}99\, z_1 z_4 + 5{,}61 \cdot z_2 \cdot z_4 \quad (3)$$

$$y_2 = 6{,}78 + 1{,}79 \cdot z_1 - 0{,}22 \cdot z_2 - 7{,}253 \cdot z_1 \cdot z_4 + 2{,}36 \cdot z_2 \cdot z_4 \quad (4)$$

$$y_3 = 93{,}21 - 1{,}79 \cdot z_1 + 0{,}221 \cdot z_2 + 7{,}25 \cdot z_2 \cdot z_4 \quad (5)$$

Для проверки адекватности полученной модели был использован критерий Фишера:

$$F = \frac{S^2_{\text{ост.}}}{S^2_{\text{воспр}}} \quad (6)$$

где $S^2_{\text{ост}}$ и $S^2_{\text{воспр}}$-соответственно, остаточная дисперсия и дисперсия воспроизводимости, определяемые по формулам:

$$S^2_{\text{ост}} = \frac{1}{N-l} \cdot \sum_1^N (y_к^p - y_к^э)^2; \ (7) S^2_{\text{воспр}} = \frac{1}{m-1} \cdot \sum_1^m (y_0^p - y_0^m)^2 ; \quad (8)$$

где N-общее количество экспериментов; l-число значимых коэффициентов регрессии; $y_к^p$ и $y_к^э$ – расчетные и экспериментальные значения выходного параметра.

Подставляя числовые значения в уравнения (7) и (8) находим:

$S^2_{1\,\text{ост}} = 0{,}75;\ S^2_{1\,\text{воспр}} = 0{,}32;\ S^2_{2\text{ост}} = 0{,}83;\ S^2_{2\text{воспр}} = 0{,}35;$

$S^2_{3\text{ост}} = 1{,}12;\ S^2_{3\text{воспр}} = 0{,}42$

Адекватность модели определяется числом F. Подставляя значение $S^2_{\text{ост}}$ и $S^2_{\text{воспр}}$в уравнение (6) находим, что $F_{1р}$=2,34; $F_{2р}$=2,37; $F_{3р}$=2,67.

При уровне значимости 5%, табличное значение $F_т$=8,9; Так как $F_р < F_т$ то статистическая модель адекватно описывает исследуемый процесс и может быть применена для определения оптимальных режимных параметров процесса.

Уравнениярегрессии позволяют не только прогнозироватьзначения функции отклика для заданных условий проведения эксперимента, но и дают необходимую информацию для выбора оптимального режима технологического процесса.

Для решения задачи оптимизации была применена программа Matlab-6.5, содержащая современные алгоритмы решения задачи линейного программирования [15]. В качестве критерия оптимизации был взят максимум функционала $У_3 = F_{max} = f(z_1, z_2, z_3, z_4)$, показыва-

ющий состав олигомера, выкипающий при T> 350^{0}C при следующих ограничениях на входные переменные процесса

18 ≤ P(MPa)≤ 50; 90 ≤ T^{0}C ≤ 150;

1: 30 ≤ Zr : Al ≤ 1 : 50; 0,3 ≤ r ≤ 0,6

Расчеты показали, что при Z_1 = 50 MPa; Z_2 = 90^{0}C; соотношении Zr :Al (Z_3)=1 : 40; Z_4 =0,35 гмаксимальное значение выхода олигомера составит 74,68%.

При найденных оптимальных значениях входных переменных был поставлен контрольный эксперимент и выход составил 75%, что показывает на хорошую сходимость расчета с экспериментом, т.е. разработанная регрессионная модель адекватно описывает экспериментальные данные.

Полученную математическую модель можно использовать для прогнозирования процесса олигомеризации этилена для получения полиэтиленового масла вазелинового типа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Г.П.Белов.Тетрамеризация этилена в октен-1, Нефтехимия,.т 52,№3, с. 163 – 178, 2012
2. A.A.Khanmetov, Selective oligomerization of ethylene in the narrow fractions of linear alpha olefins in the presence of complex organometallic catalysts, Processes of petrochemistry and oil refining,№4(31), с. 40 – 71, 2007
3. Т.К.,Плаксупов Г.П., Белов С.С., Потанов Высшие линейные α-олефины и сополимеры этилена на ихоснове, Производство и применения, 2008
4. О.Н.Цветков, Поли α – олефиновые масла: химия, технология и применение, Москва, 2006
5. К.М.Мусаев,Т.К.Плаксунов, А.Г. Мортиросян, Современные технологии и новые мировые тенденции в производстве и переработке высших линейных α-олефинов, Нефть, газ и СРП, №2, с.44 – 53,2004
6. С.В.Котов, И.К.Моисеев, А.В.Шабанова, Олигомеры олефинов: способы получения и применение в качестве компонентов топлив и масел, Нефтехимия, т.43,№5, с. 323 – 333, 2003
7. Насиров Ф.А., Новрузова Ф.М., Асланбейли А.М., А.Г.Азизов, Ионные – жидкости в каталитических процессах превращения олефинов и диенов, Нефтехимия, т.47, №5.с. 339-348,2007
8. Lecocq V., Olivier H.-Bourbigon, Biphasic Ni-Catalyzed Ethylene Oligomerization in Ionic Liquids, Oil and Gas Science and Technology – Rev. JFR, vol.62, №6, p. 761-773, 2007
9. А.А.Ханметов, Х.Г.Аскерова, Р.В.Алиева, А.Г.Азизов, ионныежидкостивпроцессахолигомеризации и полимеризации олефинов, Процессынефтехимииинефтепереработки, 11,№4(44), с.309– 328, 2010
10. Ke-Ming Song, Hai-Yang Gao, Teng-Shou Liu, Jin Pan, Zi – HuaGuo, Shao – Bo Zai,Qing Wu, Ionic Liquid-Supported Bis-(salicylaldimine) Nickel Complexes: Robust and Recyclable Catalysts for Ethylene Oligomerization in Biphasic Solvent System,Catal. Lett., 131. p. 566 -573, 2009
11. А.А. Ханметов, А.Г. Азизов, М.Д. Хамиев, Р.В. Алиева, С.Ф. Ахмедбекова.Олигомеризация этилена в при сутствии комплексных каталитических систем на основе соединений циркония с лигандами содержащими «ионно – жидкостные» заместители, Нефтепереработкаинефтехимия, №3, с.17 – 23, 2014,
12. A.H.Azizov, M.J.Khamiyev, A.A.Khanmetov, R.V.Alieva, B.M.Aliyev and Ahmedbeyova, Oligomerization of the ethylene in the presence of new heterogenized Zr-containing complexcatalytic systems, Eur.Chem.Bull., 4(11),p. 503-511, 2015
13. M.C., Xamiyev,Ə.Ə., Xanmetov A.H., Əzizov,R.V. Əliyeva,Calanmiş ion" maye liqandli Zr – prekursorları əsasli kompleks katalitik sistemlərin iştirakinda alinan oliqoetilen yağlarinin DSK vasitəsilə tədqiqi,Gənc alimlərin əsərləri, №9, s. 72 – 77, 2014
14. S – plus 2000. Professional release / Math. Soft. İnc.VSA 2000
15. Matlab – 6.5. The Math works Inc. All Right Reserved. USA.2000

JOURNAL OF BAKU ENGINEERING UNIVERSITY - CHEMISTRY AND BIOLOGY
2017. Volume 1, Number 1 Pages 12-16

UOT:542.943, 544.72

THE OXIDATION OF TETRALIN AND NAPHTHENE CONCENTRATE OF DIESEL FRACTIONS EXTRACTED FROM A MIXTURE OF AZERBAIJANI OIL, IN THE PRESENCE OF IRON-CONTAINING CARBON NANOFIBERS

Aygun ALIYEVA

Institute of Petrochemical Processes named after acad. Yu.G. Mamedaliev of ANAS

Baku / AZERBAIJAN

aykaza@inbox.ru

ABSTRACT

The paper shows the results of the oxidation of naphthenic concentrate of diesel fraction, separated from a mixture of Azerbaijan oils, in the presence of iron containing carbon nanofibers by atmospheric oxygen in a liquid phase intothe synthetic oil acid. Furthermore, the oxygen absorption was studied kinetics during aerobic oxidation of tetralin at gasometrical installation, in the presence of a metal-carbon nanostructures. The studies revealed that the metal-containing nanofibers possess catalytic effect in the oxidation reaction of tetralin, naphthene-paraffinic and naphthene-isoparaffinic hydrocarbons.Also, in the oxidation of naphthene-paraffinic concentrate extracted from the mixture of Azerbaijan oils, there is a selective conversion of hydrocarbons into synthetic oil acid, without leading to the formation of oxysynthetic oil acids.

Keywords: oxidation, liquid phase oxidation, naphthene-paraffinic concentrate, tetralin, carbon nanofibers, synthetic oil acid, oxysynthetic oil acids, acidity number, diesel fraction.

DƏMİR SAXLAYAN KARBON NANOLİFİN KATALİTİK İŞTİRAKI İLƏ TETRALİN VƏ AZƏRBAYCAN NEFTLƏRİ QARIŞIĞININ DİZEL FRAKSİYASININ NAFTEN TƏRKİBLİ KONSENTRATININ OKSİDLƏŞMƏSİ

XÜLASƏ

Məqalədə, dəmir saxlayan karbon nanolifin katalitik iştirakı ilə Azərbaycan neftləri qarışığının dizel fraksiyasının naften tərkibli konsentratlarının havanın oksigeni ilə mayefazalı oksidləşməsiprosesi zamanı sintetik neft turşularına qədər çevrilməsindən bəhs edilir. Bundan əlavə, metal saxlayan karbon nanolif katalizatorunun katalitik xüsusiyyəti tetralinin aerob oksidləşməsi prosesində, qazometrik qurğuda, oksigenin udulmasının kinetikası ilə öyrənilmişdir.Aparılan tədqiqatlar nəticəsində, müəyyən olunmuşdur ki, metal saxlayan karbon nanolifləri naften-parafin və naften-izoparafin konsentratların və tetralininaerob oksidləşməsində katalitik xüsusiyyətə malikdirlər. O cümlədən, neftindizel fraksiyasından ayrılannaften-parafin konsentratını oksidləşdirdikdə sintetik neft turşularının selektivli çıxımı müşahidə olunur və oksisintetik neft turşuları alınmır.

Açar sözlər: oksidləşmə, mayefazalı oksidləşmə, naften-parafin konsentratı, tetralin, karbon nanolif, sintetik naften turşusu, oksisintetik neft turşusu, turşu ədədi, dizel fraksiya.

ОКИСЛЕНИЕ ТЕТРАЛИНА И НАФТЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА ВЫДЕЛЕННОЙ ИЗ СМЕСИ ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ АЗЕРБАЙДЖАНСКИХ НЕФТЕЙ В ПРИСУТСТВИИ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕГО УГЛЕРОДНОГО НАНОВОЛОКНА

РЕЗЮМЕ

В статье показаны результаты процесса превращения нафтенового концентрата дизельной фракции, выделенной из смеси Азербайджанских нефтей, в присутствии железосодержащего углеродного нановолокна кислородом воздуха в жидкой фазе до синтетических нефтяных кислот. Помимо этого, была изучена кинетика поглощения кислорода в процессе аэробного окисления тетралина , на газометрической установке, в присутствии металлсодержащего углеродной наноструктуры. В результате проведенных исследований было выявлено, что металлсодержащие нановолокна обладают каталитическим эффектом в реакциях окисления тетралина,нафтен-парафиновых и нафтен-изопарафиновых углеводородов. Также, при окислении нафтен-парафинового концентрата, выделенной из смеси Азербайджанских нефтей, наблюдается селективное

превращение углеводородов в синтетические нефтяные кислоты, не доводя до образования оксисинтетических нефтяных кислот.

Ключевые сова: окисление, жидкофазное окисление, нафтен-парафиновая концентрат, тетралин, углеродные нановолокна, синтетические нефтяные кислоты, оксисинтетические нефтяные кислоты, кислотное число, дизельная фракция.

Giriş: Yeni effektiv katalizatorların tətbiqi ilə neft karbohidrogenlərinin oksidləşmə reaksiyalarında sintetik neft turşularının (SNT) alınması prosesi fundamental və praktiki cəhətdən perspektivli elmi istiqamətlərdən biri sayılır. Effektiv nanokatalizatorların seçimi prosesin gedişinin əsaslı sürətlənməsində, son məhsulların artımında və iqtisadi cəhətdən səmərəli üsulun işlənib hazırlanmasında geniş imkanlar yarada bilər.

Neft fraksiyalarının oksidləşməsi tədqiqatlarında dəyişkən valentli metal naftenat, stearat, kalium permanqanat və fulleren [1,2] iştirakı ilə aparılmış reaksiyalarnəticəsində əldə olan məqsədyönlü məhsulların alınma prosesi əsaslı sürətdə təkminləşdirilmişdir.

Təcrübi hissə:Yeni nanoquruluşlu dəmir saxlayan karbon nanolifi (Fe-KNL) tetralin vənaften tərkibli konsentratlarının oksidləşməsi proseslərinə cəlb edilməsi maraq doğurur. İlk öncə teralinin oksidləşməsi prosesi kinetik üsüllarla tədqiq edilmişdir.

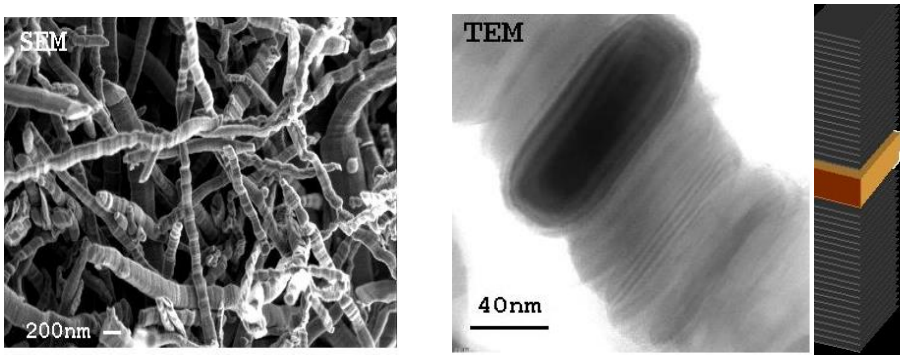
Tetralinin havanın oksigeni ilə oksidləşməsi prosesi hələ keçən əsrin ortalarında öyrənilmişdir. Məsələn, patent [3]-də, müəlliflər 70^{o}C temperaturda, kobalt stearat katalizatorun iştirakı ilə tetralinin oksidləşməsini aparmış və tetralon-1-in alınmasına nail olmuşlar. Sonralar ketonun çıxımının artırılması üçün reaksiya 110-140 ^{o}C-də aparılmışdır. Müəlliflər iş [4]-da xrom tereftalatın katalitik iştirakı ilə təmiz oksigenlə tetralini tetralon-1 -ə qədər oksidləşdirmişlər.

Bizim tədqiqatlarda məqsəd tetralinin oksidləşməsi prosesində dəmir saxlayan karbon nanolif nanokatalizatorunun aktivlik dərəcəsinin öyrənilməsidir.

Tədqiqatlarda istifadə edilən tetralin (1,2,3,4-tetra-hydronapletalene, 97% təmizlik dərəcəsi) Böyük Britaniyanın "Alfa Acsar" şirkəti tərəfindən təqdim olunmuşdur.

Katalizator - Fe-KNL Almaniyanın "Future Carbon GmbH" şirkəti tərəfindən təqdim olunmuşdur: təmizlik dərəcəsi - 95.0%, amorf karbonun miqdarı – 1%, Fe –un miqdarı – 5% təşkil edir. Şəkil 1.-də Fe-KNL-in elektron mikroskopiya görüntüsü təsvir edilmişdir (Şəkil1.).

Şəkil 1. Dəmir saxlayan karbon nanoliflərin (Fe-KNL) elektron mikroskopiyası

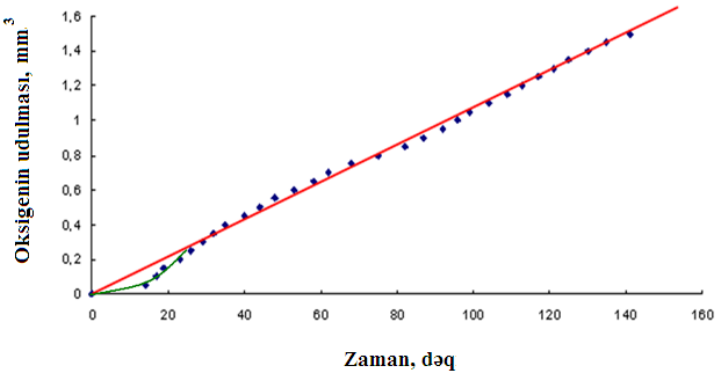


Tetralinin oksidləşməsi reaksiyaları qazometrik qurğuda [5] aparılmış və nəticələr şəkil 2 və cədvəl 1.-də təsvir edilmişdir.

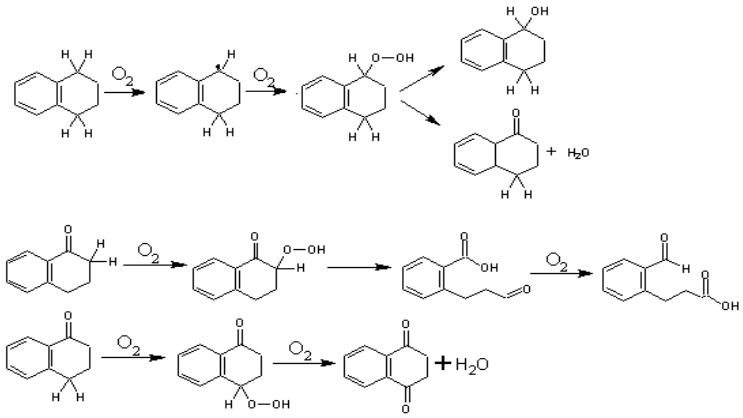
Cədvəl 1. Tetralinin Fe-KNL katalizatorunun iştirakı ilə oksidləşməsi prosesindəoksigenin udulma kinetikasının nəticələri. [Kat.] = 20 q/l (~2%). PO_2 = 20 kPa (hava)

Kat-run adı	Reaksiyanın T-ru, °C	Metalın kat-da miqdarı, %	Reaksiyanın sürəti, W_{O2}, mm^3O_2/dəq.
Fe-KNL	60-100	-	0
Fe-KNL	100	5	11.0
Co naftenat	100	10	0
Ferrosen	100	30	0

Şəkil 2. Fe-KNL-in iştirakı ilə tetralinin oksidləşməsi prosesində oksigenin udulması, T °C = 100, PO_2 = 20 КПа (воздух), [Fe-KNL] = 20 г/л (~2%)



Tetralinin oksidləşmə prosesinin sxemi:



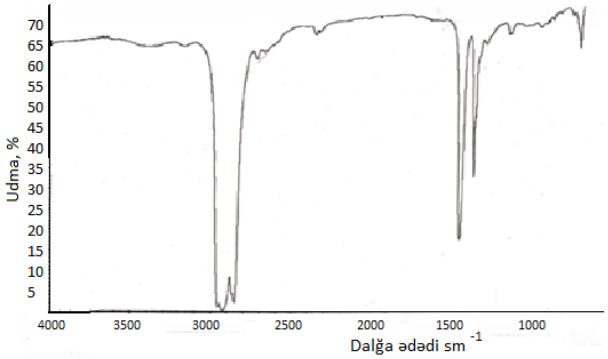
Məqsədli sintetik neft turşularının alınması üçün Azərbaycan neftlərinin qarışığının aromatiksizləşmiş və parafinsizləşdirilməş fraksiyası Fe-KNL-in katalitik iştirakı ilə maye fazada havanın oksigeni ilə oksidləşdirilmiş və nəticələr cədvəl 2-də verilmişdir.

Cədvəl 2. Fe- KNL katalizatorun iştirakı ilə aparılan Azərbaycan neftlərinin qarışığının naften–izoparafin (1) və naften–parafin (2) konsentratlarının oksidləşməsi prosesinin nəticələri. Xammalın miqdarı -128q (150 ml), temperatur 135- 140°C, havanın axını 100-120 l/saat., reaksiya müddəti 5,5 saat. (SNT-sintetik neft turşusu, ONT-oksisintetik neft turşusu, T.ə.-turşu ədədi)

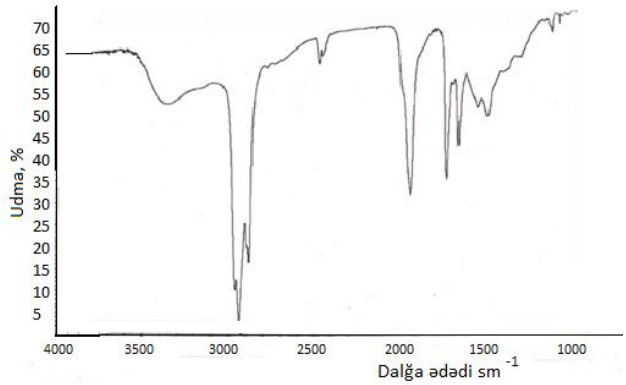
Xammalın növü	Kat-run miqdarı, küt.%	Oksidat T.ə., mgKOH/q	SNT-nin çıxımı,%	ONT-nın çıxımı,%	SNT-nin T.ə., mgKOH/q	ONT-nin T.ə., mgKOH/q
(1)	0.2	56.7	13.8	13.5	141.5	102.8
(2)	0.1	27.0	15.0	1.0	140.0	107.7
(2)	0.2	35.5	19.0	2.6	143.1	99.8

Xammal naften-izoparafin konsentratının və onun oksidləşməsindən alınan oksidatın İQ-spektrləri "Thermo Scientific"-Nicolet İS10 İQ (Furye) spektrometrində çəkilmiş və şəkil 1.3 və 1.4-də təsvir edilmişdir.

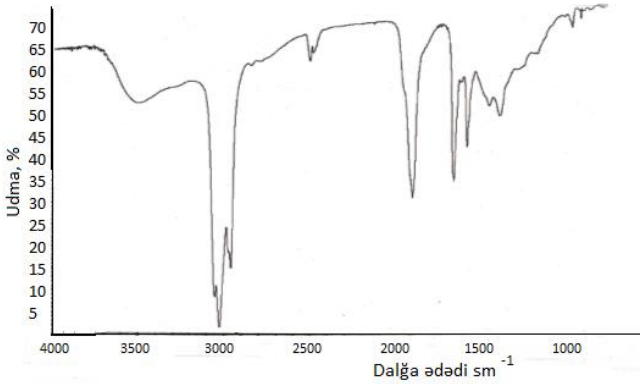
Şəkil 3. Naften-izoparafin konsentratının İQ-spektri



Şəkil 4. Fe saxlayan karbon nanolifin iştirakı ilə naften-izoparafin konsentartınınoksidləşməsindən alınan oksidatın İQ-spektri.



Şəkil 5. Fe saxlayan karbon nanolifin iştirakı ilə naften-parafin konsentartının oksidləşməsindən alınan oksidatın İQ-spektri.



Şəkil 4 və 5-də göstərilmiş spektrlərdə 725, 1450, 2800-3000 sm^{-1} fraqmentləri CH_2 qruplarına; 1380, 2800-3000 sm^{-1}udulma zolaqları CH_3 qruplarına; 940, 3450, 3500 sm^{-1} fraqmentləri OH qruplarına; 2650, 2740 sm^{-1}udulma zolaqları COOH karboksil qruplarına; 1190, 1250, 1720 sm^{-1} – C=O karboksil qruplarına; 980 sm^{-1} – naften strukturlarının rəqslərinə aiddir.

Nəticə: Aparılan tədqiqatların nəticələri olaraq qeyd etmək lazımdır ki, naften konsentartlarının oksidləşməsində tətbiq olunmuş Fe-KNL maddəsi katalitik aktivlik nümayiş etdirir.

1. Neft karbohidrogenlərinin oksidləşməsində Fe-KNL katalizatoru daha yüksək miqdarda götürüldükdə neft turşularının SNT+ONT ümumi çıxımı daha da biruzə olur.
2. Neftin dizel fraksiyasından ayrılan naften-parafin konsentratını oksidləşdirdikdə sintetik neft turşularının selektivli çıxımı müşahidə olunur və oksisintetik neft turşuları alınmır.

İSTİFADƏ OLUNMUŞ ƏDƏBİYYAT SİYAHISI

1. Malkovskiy P.A., Zaynullov M.R., Minxayrov M.F., Qayfullin A.A., Solodova N.L., Okisleniye naftenovıx uqlevodorodov senomanskoqo kondensata, Nefteximiya, № 43, s.49-52, 2003
2. Aliyeva A.Z., Jidkofaznoye okisleniye predelnıx uqlevodorodov C_{10}, C_{11}, C_{16}, neftyanoy fraksii v prisutstvii fullerena C_{60}/C_{70} i v soçetanii s naftenatami perexodnıx metallov. Kimya üzrə fəlsəfə dok. Dissertasiya. Bakı, AMEA NKPİ, 158s.,2008
3. Balaşov V.M., Brodskiy M.C., Klimova N.V. və s., Patent 186426, Sposob poluçeniya tetralona-1, 1966
4. Jun Kim, Samiran Bhattachariee, Kwang-Eun Jeong & et.al., Selective oxidation of tetralin over a chromium terephtalate metal organic framework, MIL-101, Chemical communications, № 6, p.3904-3906, 2009
5. Aliyeva A.Z., Zeynalov E.B., Nuriyev L.H., İssledovaniye prosessa okisleniya n-dekana v prisutstvii fullerena C_{60}, Ximiçeskiy jurnal Qruzii, T 9, № 5, s.468-471, 2009

JOURNAL OF BAKU ENGINEERING UNIVERSITY - CHEMISTRY AND BIOLOGY
2017. Volume 1, Number 1 *Pages 17-21*

UOT: 547

THE SYNTHESIS OF 2-HYDROXY-5-CYCLOHEXYLACETOPHENONE

R.Z.BAGIRZADE, S.M.ASGERZADE, I.K.NEZEROV, M.M.CHALISHKAN, CH.K.RASULOV

Azərbaycan MEA Neft-Kimya prosesləri İnstitutu

Bakı / AZƏRBAYCAN

nuradjafarova@mail.ru

ABSTRACT

In this article it was mentioned about the investigation of the cycloalkylation reaction of phenol with cyclohexene in the presence of КУ-23 under batch conditions and the effects of parameters(temperature ,experiment duration, molar ratio of phenol to cyclohexene, catalyst amount) on the yield and product selectivity. The catalyst used for cyclalkylation reaction is КУ-23 (GOST 20298-74) with high porosity and high average effective pore radius macro porous structure. Catalyst КУ-23 (modification 10/60) is thermally stable up to 170 ^{0}C and absorbs water 55-70% by mass .According to investigation under the optimal conditions p-cyclohexylphenol yield reaches 76.7 % of theory, and selectivity on p-cyclohexylphenol – 92.3 % by mass, respectively. 2-hydroxy-5-cyclohexylacetophenone was synthesized from the acylation reaction of p-cyclohexylphenol ,obtained from the cycloalkylation of phenol with cyclohexene ,with acetic acid in the presence of $ZnCl_2$ and the yiled was 51.3 %.

Keywords: phenol, cyclohexene, catalyst, cycloalkylation, yield, selectivity, acylation, acetic acid.

2-HİDROKSİ-5-(TSİKLOHEKSİL)-ASETOFENONUN SİNTEZİ

XÜLASƏ

Məqalədə fenolun КУ-23 katalizatoru iştirakında tsikloheksenlə fasiləli qurğuda tsiklo-alkilıəşmə reaksiyasının tədqiqindən, məqsədli məhsulun çıxımına və seçiciliyinə təsir edən amillərin (temperaturun, vaxtın, ilkin komponentlərin mol nisbətlərinin, katalizato-run miqdarının) araşdırılmasından bəhs edilir. Tsikloalkilləşmə reaksiyaları üçün katalizator kimi yüksək orta səmərələlik məsamələrə malik olan КУ-23 (ГОСТ 20298-74) istifadə edilmişdir. КУ-23(modifikasiya 10/60) tərkibində 55-70%-dək su saxlayır, 170^{0}C-dək termiki stabildir. Aparılan tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, tapılmış optimal şəraitdə məqsədli məhsulun çıxımı 76,7% (götürülən tsikloheksenə görə), seçicilik isə məqsədli məhsula görə 92.3% təşkil edir. Fenolun tsikloheksenlə katalitik tsikloalkilləşməsindən alınmış para-(tsikloheksil-fenol) $ZnCl_2$ katalizatorunun iştirakında sirkə turşusu ilə asilləşmə reaksiyasına cəlb olunaraq 51.3% çıxımla 2-hidroksi-5-(tsikloheksil)-asetofenon sintez olunmuşdur.

Açar sözlər: fenol, tskiloheksen, katalizator, tsikloalkilləşmə, çıxım, selektivlik, asilləşmə, sirkə turşusu.

СИНТЕЗ 2-ГИДРОКСИ-5-(ЦИКЛОГЕКСИЛ)-АЦЕТОФЕНОНА

РЕЗЮМЕ

В статье приводятся результаты реакции циклоалкилирования фенола циклогексеном в присутствии катализатора КУ-23 на установке периодического действия, а также изучены факторы (температура, время, мольное соотношение исходных компонентов и количество катализатора) влияющие на выход и селективность целевого продукта. В качестве катализатора использовали катионит КУ-23*(ГОСТ 20298-74)* представляющий собой, катионообменную смолу с высокой степенью пористости и высоким средне эффективным радиусом пор макропористой структуры. Катализатор КУ-23 (модификации *10/60)* термически стабилен до 170 ^{0}C. В результате проведенных исследований были найдены оптимальные условия, при которых, выход целевого продукта составляет 76.7% (от теории на взятый циклен), а селективность по целевому продукту 92.3%. Пара-циклогексилфенол полученный в результате реакции циклоалкилирования фенола циклогексеном в присутствии КУ-23, подвергали реакциям ацилирования с уксусной кислотой в присутствии катализатора $ZnCl_2$, в результате чего синтезирован 2-гидрокси-5-(циклогексил)-ацетофенон с выходом 51.3%.

Ключевые слова: фенол, циклогексен, катализатор, циклоалкилирование, выход, селективность, ацилирование, уксусная кислота.

Alkilfenollar poliolefinlərə, sintetik kauçuklara, yağlara və yanacaqlara əlavə olunan antioksidantların, aşqarların, stabilizatorların və s. alınmasında səmərəli ilkin xammallardırlar [1-7].

Təqdim olunan məqalədə fenolun КУ-23 katalizatoru iştirakında tsikloheksenlə tsikloalkilləşmə reaksiyalarının tədqiqindən, müxtəlif parametrlərin (temperaturun, vaxtın, ilkin komponentlərin mol nisbətlərinin və katalizatorun miqdarının) məqsədli məhsulun çıxımına və seçiciliyinə təsirinin araşdırılmasından, eyni zamanda alınmış para-(tsikloheksil)-fenolun $ZnCl_2$ katalizatorunun iştirakında sirkə turşusu ilə asilləşmə reaksiyalarının tədqiqindən bəhs edilir.

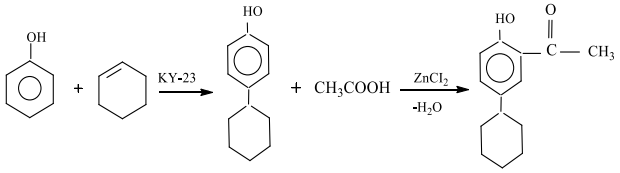
Təcrübi hissə

Para-(tsikloheksil)-fenolun alınması üçün təmiz, yeni, qovulmuş fenoldan və tsikloheksendən (T=82-83^{o}C, ϱ=0.8110, m.k.=82, n_D^{20}=1.4465) istifadə olunmuşdur.

Tsikloalkilləşmə reaksiyaları üçün katalizator kimi yüksək orta səmərəlilik məsamələrə malik olan КУ-23 (ГОСТ 20298-74) istifadə edilmişdir. КУ-23(modifikasiya 10/60) tərkibində 55-70%-dək su saxlayır, 170^{0}C-dək termiki stabildir. Ona görə КУ-23 istifadədən qabaq sudan azad olmaq üçün 110^{0}C-dək qızdırılır. İş prosesində temperaturun təsiri ilə katalizatordan sulfoqrupun ayrılması və onun üzərinə qətranabənzər maddələrin toplanması nəticəsində katalizatorun fəallığı aşağı düşür. КУ-2 katalizatorundan fərqli olaraq, КУ-23 katalizatoru 2-4 %-li xlorid turşusu ilə regenerasiya olunur və yenidən istifadə olunur. Susuz sink xlorid əsasən mülayim, güclü Luyis turşusudur. Bu səbəbdən sink xlorid Fridel-Krafts asilləşmə reaksiyalarında katalizator kimi istifadə edilir.

Nəticələrin müzakirəsi

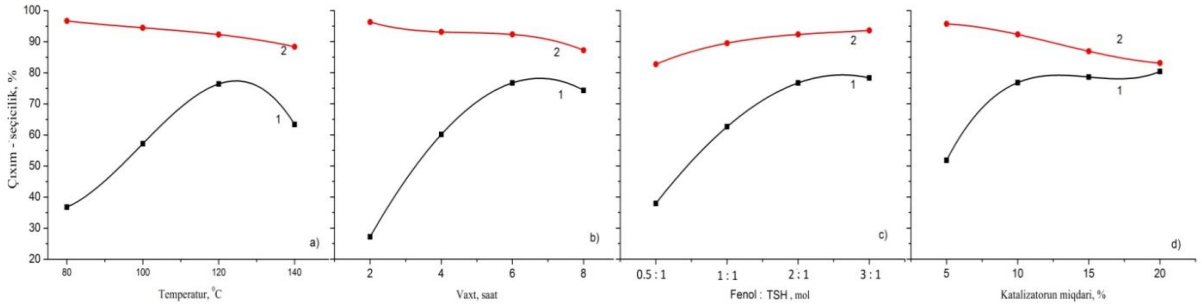
2-Hidroksi -5-(tsikloheksil) –asetofenonun sintezi iki mərhələ həyata keçirilmişdir:



Ilkin mərhələdə fenolun КУ -23 katalizatoru iştirakında tsikloheksenlə tsikloalkilləşmə reaksiyaları tədqiq olunmuşdur. Reaksiyanın səmərəli şəraitini tapmaq üçün məqsədli məhsulun çıxımına və seçiciliyinə temperaturun, vaxtın, ilkin komponentlərin mol nisbətlərinin və katalizatorun miqdarının təsiri araşdırılmışdır. Reaksiyanın temperaturu 80-140 ^{o}C, təcrübələrin müddəti 2-8 saat, katalizatorun miqdarı 5-20 % (götürülən tsikloheksenə görə) qiymətlərində öyrənilmişdir.

1 saylı şəkildə fenolun КУ-23 katalizatorunun iştirakında tsikloheksenlə katalitik tsikloalkilləşmə reaksiyalarının nəticələri verilir.

Şəkil 1. Para-(tsikloheksil)-fenolun çıxımının(1) və seçiciliyinin (2) temperaturdan (a), vaxdan (b), ilkin komponentlərin mol nisbətlərindən (c) və katalizatorun miqdarından (d) asılılıq əyriləri



Şəkil 1-dən görünür ki, para-(tsikloheksil)-fenolun ən yüksək çıxımına -76.7% (götürülən TSH-ə görə) nail olmaq üçün reaksiyanın temperaturunu 120^0C götürmək lazımdır. Reaksiya temperaturunun 80 ^{0}C qiymətində isə məqsədli məhsulun çıxımı 36.8%, seçiciliyi isə 96.7% olur. Bu zaman seçicilik yüksək olsa da, məqsədli məhsulun cıxımı aşağı olur, odur ki, bu şərait səmərəli sayıla bilməz. Raksiya temperaturunun 140 ^{0}C qiymətində isə məqsədli məhsulun çıxımı 63.4%-ə, seçicilik isə 88.4% qədər aşağı düşür. Təcrübənin müddətinin 2-6 saata artırılması ilə para-(tsikloheksil)-fenolun çıxımı 27.2-dən 76.7% -ədək artmış olur. Reaksiya müddətinin artırılması ilə məqsədli məhsulun çıxımı 74.3, seçiciliyi isə 87.2%-ə qədər düşür. Seçiciliyin xeyli aşağı düşməsi ilkin komponentlərin reaksiya zonasında artıq qalması nəticəsində fenolun digər izomerlərinin əmələ gəlməsi ilə izah olunur. Nəticədə fenolun 2-, 4-mono-, 2,4-, 2,6-di, və 2,4,6-üçəvəzolunmuş birləşmələri alınmış olur.

Para-(tsikloheksil)-fenolun səmərəli çıxımına (76,7%) fenolun TSH-ə 2:1 mol nisbətində nail olmaq olur. Fenolun və ya tsikloheksenin ümumi reaksiya qarışığında qatılığının artırılıb azaldılması ilə elə bir müsbət nəticə əldə edilmir. 1 saylı şəkildən göründüyü kimi, reaksiya üçün götürülən KY-23 katalizatorunun miqdarını 5-dən 10%-dək artırılmaqla məqsədli məhsulun çıxımı 51.8-dən 76.8%-dək artır; katalizatorun miqdarının 15-20%-ə qədər artırılmaqla çıxım 78-80%-dək artmış olur, lakin bu zaman seçicilik (83.1-86.9%) xeyli aşağı düşür.

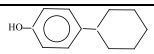
Beləliklə, fenolun KY-23 katalizatoru iştirakında tsikloheksenlə tsiklolkilləşmə reaksiyasını həyata keçirmək üçün aşağıdakı şərait səmərəli sayıla bilər: temperatur 120 ^{0}C, reaksiyanın müddəti 6 saat, fenolun TSH-ə mol nisbəti 2:1, katalizatorun miqdarı 10%. Bu şəraitdə para-(tsikloheksil)-fenolun götürülən TSH-ə görə çıxımı 76.7%, seçiciliyi isə məqsədli məhsula görə 92.3% təşkil edir.

Sintez olunmuş para-(tsikloheksil)-fenolun kimyəvi strukturu İQ-və NMR-spektoskopik üsullarla təsdiq olunmuşdur: 1505, 1592-1610 sm^{-1}(benzol həlqəsi); 3010, 3030 sm^{-1}(=CH_2 valent sürüşməsi); OH-qrupu 1240 və 3100-3500 sm^{-1} zolaqlarında təyin olunmuşdur. Hem-əvəzolunmuş tsikloheksan həlqəsi 2920 və 2840 sm^{-1} valent sürüşməsi zolaqları həm də tsikldə δ_{CH2}-i xarakterizə edən 1058, 1342 sm^{-1} zolaqları ilə təsdiq olunur.

Para-(tsikloheksil)-fenolun ^{1}H NMR spektrində böyük pikli multiplet (δ=1.77m.h) 1.5 m.h.doymuş karbohidrogen həlqəsi (multiplet) üçün xarakterikdir.

Para-(tsikloheksil)-fenolun fiziki-kimyəvi xassələri 1 saylı cədvəldə verilir.

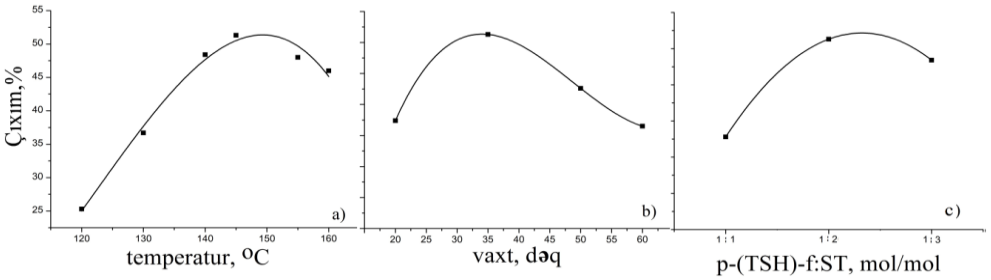
Cədvəl 1. Para-(tsikloheksil)-fenolun fiziki-kimyəvi xassələri və element tərkibləri

Struktur və empirik formulu	$T_{qayn.}$,^{0}C/ 666.5 Pa	$T_{ər.}$, ^{0}C	Mol.kütlə		Element tərkibi, %			
			Hesab.	Tap.	Hesablanıb		Tapılıb	
					C	H	C	H
 $C_{12}H_{16}O$	141-143	132	176	176	81.8	9.1	81.5	8.8

Növbəti mərhələdə para-(tsikloheksil)-fenolun $ZnCl_2$ katalizatoru iştirakında sirkə turşusu (ST) ilə asilləşmə reaksiyaları tədqiq olunmuşdur. Asilləşmə reaksiyaları üçboğazlı kolbada aşağıdakı üsul ilə aparılmışdır: 16.5q(0.12 mol) susuz $ZnCl_2$ və 16.5 q (0.27mol) buzlu sirkə turşusu kolbaya doldurulub qızdırılır. Temperatur 100 ^{0}C çatdıqda qarışığın üzərinə 17.6 q (0.1mol) hissə-hissə para-(tsikloheksil)-fenol əlavə olunur və temperatur 120-160 ^{0}C qaldırılır. Qarışma 20-60 dəqiqə davam etdirilir. Sonra qarışıq xlorid turşusunun 10%-li sulu məhlulu ilə yuyulur və aşağı təzyiqdə qovulur. Məqsədli məhsul etil spirti ilə yuyulduqdan sonra fiziki-kimyəvi xassələri, kimyəvi quruluşu təyin olunur.

Para-(tsikloheksil)-fenolun sirkə turşusu ilə katalitik asilləşmə reaksiyalarının nəticələri 2 saylı şəkildə verilir.

Şəkil 2. 2-Hidroksi-5-(tsikloheksil)-asetofenonun çıxımının temperaturdan (a), vaxtdan (b) və mol nisbətlərindən (v) asılılıq əyriləri



Şəkildən göründüyü kimi asilləşmə reaksiyasının temperaturunun 120-dən 145 °C-dək artırmaqla məqsədli məhsulun çıxımı 25.3-dən 51.3%-dək artır. Temperaturun 145-150 °C-dən yuxarı qaldırmaqla məqsədli məhsulun çıxımı aşağı düşməyə başlayır. Məs.:155-160 °C-də para-(tsikloheksil)-fenol əsasında alınmış asetofenonun çıxımı 46-48% olur. Məqsədli məhsulun çıxımına ilkin komponentlərin reaksiya zonasında görüşmə müddətinin də önəmli təsiri var. Belə ki, reaksiya müddətinin 20 dəqiqə olduğu halda məqsədli məhsulun çıxımı 37.4 % olur. Vaxtın 35 dəqiqəyədək artırılması ilə məqsədli məhsulun çıxımı 51.3 %-dək artır; reaksiya qarışığının qarışma müddətinin artırılması ilə məqsədli məhsulun çıxımı 36.5 % -dək aşağı düşür. Reaksiya zonasında ilkin xammalların çox qalması ilə məqsədli məhsulun çıxımının aşağı düşməsi reaksiya nəticəsində arzu olunmaz məhsulların (2.6-di əvəzli asetofenon, asetilfenil efiri) alınması ilə izah olunur.

Məqsədli məhsulun çıxımına təsir edən digər amil ilkin komponentlərin mol nisbətləridir. Şəkildən görünür ki, para-(tsikloheksil)-fenolun sirkə turşusuna mol nisbəti 1:2 olanda, ən məqsədli məhsul yüksək çıxımla alınır.

Beləliklə, para-(tsikloheksil)-fenolun sirkə turşusu ilə $ZnCl_2$ katalizatorunun iştirakında asilləşmə reaksiyasının aparılması üçün səmərəli şərait tapılmışdır: temperatur 145-150 °C, reaksiya müddəti 35 dəqiqə, p-(TSH)- f:ST nisbəti 1:2 mol olduqda məqsədli məhsulun 2-hidroksi-5-(tsikloheksil)-asetofenonun götürülən para-(tsikloheksil)-fenola görə çıxımı 51.3% təşkil edir. 2-Hidroksi-5-(tsikloheksil)-asetofenon reaksiya məhsullarından qovulub ayrıldıqdan sonra İQ- və NMR–spektroskopik üsullarla onların kimyəvi quruluşları sübuta yetirilmişdir.

2-Hidroksi-5-(tsikloheksil)-asetofenonun ^1H NMR spektri əvvəlki 1-ci maddənin spektrlərinə uyğun gəlir, ancaq bəzi fərqli cəhətlər karbonil radikalının varlığını sübut edən sürüşmə zolaqları müşahidə olunur.

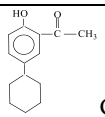
2-Hidroksi-5-(tsikloheksil)-asetofenonun ^1H NMR spektrində, δ=1.77 m.h. sahəsində tsiklik doymuş karbohidrogen həlgəsinin yayılmiş sinqleti müşahidə olunur. 5-6 m.h. zolağındakı sinqlet OH qrupunun protonuna uyğun gəlir.1,2,4-əvəz olunmuş benzol həlqəsi 6.87 m.h. kimyəvi sürüşmələrində özünü göstərir.

Maddənin İQ spektrində para-əvəz olunma benzol həlqəsinə 825, 1240, 1510, 1592, 1610 sm^{-1} udulma zolağının əyriləri, 3220 sm^{-1}-də maksimum zolağı assosiasiya olunmuş OH qrupuna müvafiq gəlir.

Altıhəlqəli hem əvəzolunmuş tsiklo 2920, 2850 sm^{-1} (OH qrupunun valent sürüşməsi) və 1440 sm^{-1} (CH_2 qrupunun valent sürüşməsi) sahəsindəki udulma zolaqları ilə xarakterizə olunur.

$C(O)CH_2$ qrupunun C=O rabitəsi 1242, 1265, 1276 1335 sm^{-1} udulma zolaqlarında, C-H rabitəsinə deformasiya rəqsi 1440, 1460 udulma zolaqlarında müşahidə olunur.

Cədvəl 2. 2-Hidroksi-5-(tsikloheksil)-asetofenonun fiziki və kimyəvi xassələri

Struktur formulu	T qayn., ^{0}C/ 1333 Pa	T ər., ^{0}C	Mol.kütlə	Element tərkibi, %			
				Hesablanıb		Tapılıb	
				C	H	C	H
 $C_{14}H_{18}O_2$	156-158	112	218	77.1	8.3	76.8	8.1

Nəticələr

1. Fenolun КУ-23 katalizatoru iştirakında tsikloheksenlə tsikloalkilləşmə reaksiyaları tədqiq olunmuşdur. Aparılmış elmi tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, tsikloalkilləşmə reaksiyasının səmərəli şəraitində para-(tsikloheksil)-fenolun götürülən TSH-ə görə çıxımı 76.7%, seçiciliyi isə məqsədli məhsula görə 92.3% təşkil edir.
2. Alınmış para-(tsikloheksil)-fenolun $ZnCl_2$ katalizatoru iştirakında sirkə turşusu ilə asilləşmə reaksiyasından 51.3% çıxımla 4-hidroksi-5-(tsikloheksil)-asetofenon sintez olunmuşdur.

ƏDƏBİYYAT SİYAHISI

1. Эфрос Л. В., Химия и технология промежуточных продуктов, Л., 1980;
2. Ершов В.В., Никифоров Г.А., Володькин А.А., Пространственно-затрудненные фенолы. М; Наука 1982, с.
3. Коренев Д.К., Заворотный В.А., Келарев В.И., 2003. К поиску катализатора для алкилирования фенолов олефинами //Химия и технология топлив и масел, №1, с.61-63.
4. Расулов Ч.К., Азизов А.Г., Азимова Р.К., 2011. Взаимодействия фенолов с метилцикленами в присутствии катализатора КУ-23// Журнал прикладной химии, т.84, вып.12, с.2016-2021

JOURNAL OF BAKU ENGINEERING UNIVERSITY - CHEMISTRY AND BIOLOGY
2017. Volume 1, Number 1 Pages 22-27

UDC 574.5. 547

ASSESSMENT OF ANTHROPOGENIC IMPACT ON POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS POLLUTION IN AQUATIC ECOSYSTEMS

H. KH. KHALILOVA
International Ecoenergy Academy
Baku / AZERBAIJAN
khalilova@rambler.ru

ABSTRACT

The paper presents the results of researches carried out to evaluate the polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) pollution of seawater and bottom sediments in the Caspian shelf in an oil industrial area. The results of studies showed that the content of PAHs in seawater samples considerably decreases depending on the remoteness of sampling stations from seacoast, whereas increased levels of PAHs were detected in all sediment samples even at 5 km from the coast. The studies have revealed that along with petroleum – related PAHs, the site is polluted also by combustion-related USEPA PAHs as benzo(a)pyrene, indeno-pyrene and chrysene, etc. The results showed that in sediment samples, the content of most carcinogenic pollutant such as benzo(a)pyrene ranged from 1,6 to 80,9 ng/g .

Keywords: PAHs, seawater, sediments, benzo(a)pyrene, pollution.

SU SİSTEMLƏRİNİN POLİTSİKLİK AROMATİK HİDROKARBONLARLA ÇİRKLƏNMƏSİNƏ ANTROPOGEN TƏSİRİN QİYMƏTLƏNDİRİLMƏSİ

XÜLASƏ

Məqalədə neft sənaye zonasında Xəzər dənizinin səth suları və dib çöküntülərinin poliaromatik karbohidrogenlərlə (PAK) çirklənməsinin qiymətləndirilməsi üçün aparılmış tədqiqatların nəticəsi verilir. Tədqiqatın nəticələri sahildən dənizə doğru uzaqlaşdıqca dəniz suları nümunələrində PAK-in miqdarının azaldığını göstərir, lakin sahildən 5 km aralı məsafədə də dib çöküntüləri nümunələrində PAK-in yüksək miqdarı qeydə alınmışdır. Nəticələr tədqiq olunan sahənin neft mənşəli karbohiddrogenlərlə yanaşı, ABŞ ƏMMA-nin benzo(a) piren, indeno-piren və xrizen kimi kanserogen karbohidrogenləri ilə də çirkləndiyini göstərmişdir. Müşahidələr zamanı dib çöküntüsü nümunələrində benzo(a)pirenin miqdarı 1,6- dan 80,9-a qədər dəyişmişdir.

Açar sözlər: PAK, dəniz suyu, çöküntü, benzo(a)piren, çirklənmə.

ОЦЕНКА АНТРОПОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ЗАГРЯЗНЕНИЕ ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ

РЕЗЮМЕ

В статье представлены результаты исследований, проведенных для оценки загрязнения морской воды и донных отложений полиароматическими углеводородами (ПАУ). Результаты исследований показали, что содержание ПАУ значительно уменьшается в зависимости от удаленности станций отбора проб от берега моря, тем временем в образцах донных отложений повышенные концентрации ПАУ были отмечены даже на 5 км дистанции от берега. Лабораторные анализы выявили, что наряду с нефтяными ПАУ, зона исследования загрязнена также углеводородами УООС США такими как бензо(а) пирен, индено-пирен и хризен, полученными в результате сжигания ископаемого топлива. Во время наблюдений, в образцах донных отложений содержание наиболее канцерогенного вещества бензо(а)пирена варьировало от 1,6 до 80,9 нг / г.

Ключевые слова: ПАУ, морская вода, донные отложения, бензо(а) пирен, загрязнение.

Introduction

Polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) are an important group of organic compounds that are known or suspected carcinogens and mutagens. Much interest and research have been directed toward their environmental occurrence and persistence and their potential

effects on ecosystem. PAHs are usually produced by the incomplete combustion of fossil fuels when burned under oxygen-deficient conditions, with the main contemporary to the environment associated with automobile exhaust emissions, residential heating methods, and oil-and coal-fired power generation [1].

Crude oil and produced waters contain considerable amount of aromatic hydrocarbons including 2-6 rings PAHs [2,3].

16 PAHs have been specified by the United States Environmental Protection Agency (EPA) as priority pollutants. They are: naphthalene, acenaphthylene, acenaphthene, fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, benz[a]anthracene, chrysene, benzo[b] fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, perylene, benzo[a]pyrene, indeno[1,2,3-*cd*]pyrene, and benzo [ghi]perylene. The best known PAH is benzo[a]pyrene which contains 5 rings.

Regardless of their source, PAHs behave similarly in the environment. Once discharged, most PAHs will enter the air before subsequent transport to other media. Following emission to the atmosphere from different anthropogenic and natural sources, PAHs are distributed through out the globe by atmospheric processes that are capable of transporting particulate-bound pollutants hundreds or even thousands of miles. Surface water receives its share primarily from airborne deposition, but other major contributors include urban runoff, effluents from industrial plants, petroleum processing, and occasionally oil spills. Urban and industrialized conurbations are major sources of contamination and are often influenced by local sources. Wet and dry deposition processes remove airborne pollutants to terrestrial and aquatic environments. The lighter PAHs, such as phenanthrene, are found almost exclusively in gas phase whereas the heavier PAHs, such as benzo(a)pyrene, are almost totally adsorbed on to particles. Low solubility and high organic carbon affinity in particulate matter makes sediments a major contributor to the overall watershed PAH content. Most PAHs are contaminants commonly found in aquatic sediments. Heavy hydrocarbons in water environments tend not to venture far from their anthropogenic source, and thus, aquatic areas near extensive human activity may exhibit significant impact. Runoff solids from highways may contain increased levels of PAHs. According to authors, high concentrations of potent mutagens and carcinogens such as benzo(a)pyrene and indeno-pyrene were measured in the particulate phase of runoff samples collected along highways. [4-7].

In room conditions, PAHs remain relatively nontoxic until achieving internal concentrations sufficient to cause narcosis when can damage cardio-vascular and nervous systems. Of more probable concern from an environmental standpoint is toxicity due to photoactivated PAHs. PAHs are, by virtue of their highly conjugated π-orbital systems, prime examples of photoactive contaminants. PAHs strongly absorb in the ultraviolet-02B (UV-B) (290-320 nm) and UV-A (320-400 nm) spectral regions both of which are present in sunlight. The toxicities of PAHs have been shown to be greatly enhanced when the UV components of sunlight are present, as either natural sunlight or a light source mimicking sunlight [8]. Photo-activated PAH molecules may damage tissues directly, or may induce redox cycling through formation of free oxygen radicals resulting in much greater toxicity under UV light. A number of studies documented the potential for photo-induced toxicity of PAH-contaminated sediments to benthos [9].

Getting in human organism PAHs accumulate in lipide source of the body. In general, they do not produce adverse effect in their parent forms. However, if metabolized by enzymes of the body, they produce intermediates which are capable of producing cancer [10].

Being one of the industrialized and urbanized regions of the world, the Absheron peninsula of Azerbaijan couldn't avoid environmental problems associated with the pollution of ecosystem with toxic chemicals including PAHs.

Past studies revealed high levels of hydrocarbon pollution in soils and water systems of the Absheron peninsula [11-13]. The objective of this study was to investigate the pollution of sea water and sediments with PAHs in one of the oil industrial zones of the Absheron peninsula.

Materials and methods

The studies were carried out according to generally accepted test methods [14-16].

The seawater and marine sediments used were sampled in the Caspian Sea, in offshore shelf of the Contract area. The data considered here are limited to 5 offshore stations in the study site. Stations 1, 2 and 3 were at distances of 5, 3 and 2 km from seacoast, respectively. Stations 4 and 5 were located within relatively shallow water sections.

Sampling was performed at 4-5 m/s wind speed according to general guiding principles. Seawater and sediments were collected from surface water and bottom sediments of the same sampling points in a vessel, using bathometer and grabs. Sediment samples were taken at a 1,5 m depth of upper layer.

The samples were analyzed for total polyaromatic hydrocarbons including EPA 16 PAHs and 2-6 rings PAHs and total naphthalene, phenanthrene and dibenzo-thiophene (NPHD). PAHs in water and sediment samples were analyzed by gas chromatography –mass spectroscopy method.

The data presented in this paper are average values from at least three replicates.

Results and discussion

The data derived from EPA PAHs analyses are presented in tables 1 and 2.

As can be seen from tables 1 and 2, EPA 16 PAHs in all sediment samples are detected at significantly increased levels, compared to the samples taken from upper horizons of the same stations (with exception of Station 4). Concentration of EPA 16 PAHs in marine sediments at Stations 1 and 2 is 19 and 27 times higher than the concentration of those in water samples. The studies exhibited increased levels of benzo(a)pyrene in the samples taken from these stations. This is the evidence of long-term accumulation of high carcinogenic compounds in marine sediments due to the migration of surface runoffs into deep sections.

Comparative analysis of hydrocarbon content in seawater and marine sediments showed that concentrations of all PAHs in marine sediments in the sampling stations except Stations 4 were significantly higher than the content of those in seawater samples. In the samples taken from Station 4 the seawater samples contained more PAHs than marine sediments. The stations 1 and 2 are exposure to wastewater flowing from a discharge channel and the results of laboratory analyses are the evidence of the fact that bottom sediments in offshore locations had undergone long-term influence from anthropogenic sources.

Table 1. Concentration of EPA 16 PAHs in seawater samples (ng/l)

USEPA 16 PAHs	Sampling stations				
	1	2	3	4	5
1.Naphthalene	4.6	4.4	5.1	6.3	8.6
2. Acenaphthylene	2.8	2.1	4.5	9.6	7.4
3. Acenaphtene	0.5	0.4	0.7	6.6	3.3
4. Fluorene	0.7	0.7	1.2	13.6	14.4
5. Phenanthrene	5.8	2.1	2.9	18.2	19.8
6. Anthracene	2.2	2.0	1.1	9.9	7.1
7. Fluoranthene	0.7	11.4	0.9	7.4	5.5
8. Pyrene	1.6	1.9	2.2	56.4	24.8
9. Benzo(a) anthracene	0.4	0.8	0.8	13.8	5.1
10. Chryzene	3.7	3.4	3.6	110.2	76.7
11.Benzo(b)fluoranthene	0.5	0.5	0.6	15.7	9.2
12.Benzo(k)fluoranthene	0.3	0.3	0.5	5.4	3.3
13.Benzo(a)pyrene	0.1	0.3	0.3	8.4	4.7
14.Indeno(1,2,3 cd)pyrene	0.4	0.6	0.7	9.2	5.1
15.Benzo(ghi)perilene	1.2	0.9	1.6	22.4	6.5
16. Dibenzo(ah)anthracene	0.7	0.3	0.2	6.6	2.0

Table 2. Concentration of EPA 16 PAHs in marine sediment samples (ng/g)

USEPA 16 PAHs	Sampling stations				
	1	2	3	4	5
1.Naphthalene	131.7	24.4	1.9	5.7	7.6
2. Acenaphthylene	2.5	5.4	0.1	0.9	4.8
3. Acenaphtene	21.8	5.9	0.4	3.9	9.3
4. Fluorene	18.7	7.0	1.5	22.3	73.3
5. Phenanthrene	187.7	156.2	9.1	42.3	76.9
6. Anthracene	31.8	42.4	1.1	7.6	8.2
7. Fluoranthene	125.1	36.2	2.2	9.6	10.0
8. Pyrene	112.9	69.3	2.9	27.2	47.9
9. Benzo(a) anthracene	76.4	46.1	1.0	12.0	16.3
10. Chryzene	102.8	104.2	21.7	40.7	122.8
11.Benzo(b)fluoranthene	99.5	84.8	2.9	13.4	15.4
12.Benzo(k)fluoranthene	55.4	36.0	1.3	6.0	6.3
13.Benzo(a)pyrene	80.9	60.9	1.6	9.4	5.2
14.Indeno(1,2,3 cd) pyrene	75.2	79.6	2.0	9.5	8.5
15.Benzo(ghi)perilene	90.4	107.8	3.9	12.1	20.7
16.Dibenzo(ah) anthracene	34.9	44.0	1.0	4.0	5.6

Figures 1-3 illustrate the changes in 2-6 rings PAHs, EPA 16 PAHs and NPHD contents in water and sediment samples in the study site. As can be seen from the figures, the content of hydrocarbons in seawater samples considerably decreases depending on the remoteness of sampling stations from seacoast, whereas significantly increased levels were detected in sediments even at 5 km from the coast. This indicate that exposure to a discharge channel has greatly contributed to the pollution of a large area by toxic substances within the study area.

Fig 1. Change of the content of 2-6 rings PAHs in seawater (mcg/l) and sediment (mcg/g) samples

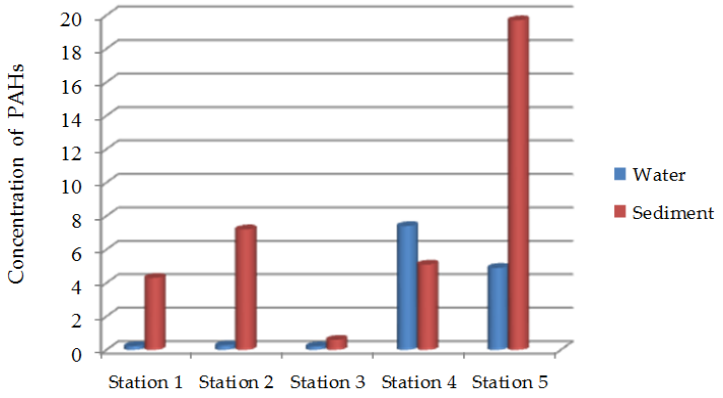
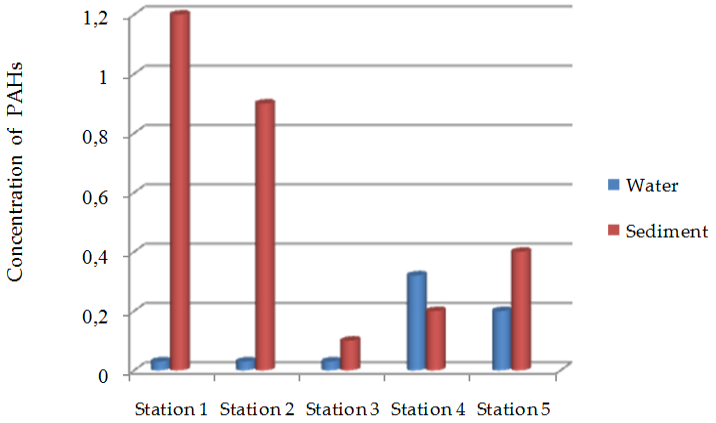
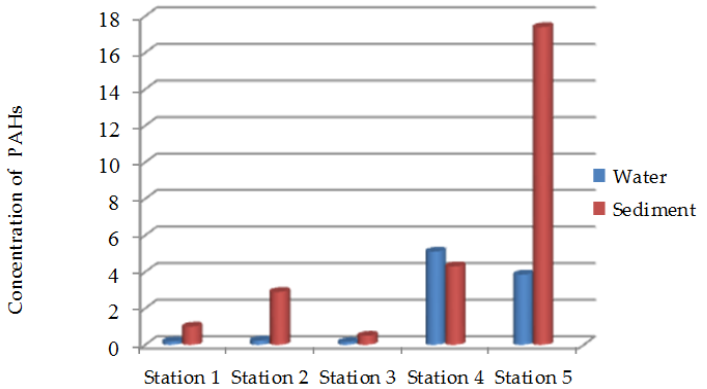


Fig. 2 Change of the content of EPA 16 PAHs in seawater (mcg/l) and sediment (mcg/g) samples



Lower concentrations of 2-6 rings PAHs and NPHD were detected in the water samples from stations 1, 2 and 3 ranging 0,21 to 0,27 mcg/l and 0,16 to 0,24 mcg/l, respectively. Equal values of total EPA 16 PAHs (0,03 mcg/l) was detected in the waters of these stations. The highest levels of all the above mentioned PAHs were observed in the water samples taken from station 4.

Fig. 3 Change of the content of NPHD in seawater (mcg/l) and sediment (mcg/g) samples



The figures demonstrate unequal distribution of hydrocarbon pollution in sediment samples. Increasingly high levels of 2-6 rings PAHs and NPHD were detected in sediment samples from Station 5, whereas increased levels of EPA 16 PAHs were observed in sediment samples from stations 1 and 2. Relatively lower pollution levels are detected at Station 3 that can be presumed as unpolluted.

Conclusion

Overall, the studies showed that the level of PAHs pollution in the study site extended up to 5 km offshore. Highest levels of most toxic pollutants - the EPA 16 priority PAHs were found at 3 and 5 km distances from seacoast. This indicates that carrying with surface runoffs these contaminants are accumulated in remote areas of the seacoast. It is well-known, that the degradation of these compounds under this condition proceeds very slowly. The majority of these pollutants are persistent, remain intact in the environment for long periods and the exposure to this kind of pollutants can cause serious threat to human and other living organisms. It is apparent, that finding of proper solution to the problems concerning the PAHs pollution of sea environment is of great importance. Taking into account all the above stated, comprehensive measures should be developed and implemented based on a scientifically-proven approach to protect the ecosystem of the Caspian Sea from further disasters.

REFERENCES

1. Hites, R.A., R.E. Laflamme and J.W. Farrington. Sedimentary polycyclic aromatic hydrocarbons: The historical record, Science, № 198, p. 829-831, 1977
2. Kahramanli Yu.N. Foam-polymeric oil sorbents. Ecological problems and solution. Baku: Elm publishig, 305 p. 2012 (in Russ).
3. Kouakou L., Abolle A., Planche H. Study of contaminants stemmed from the waste water of the Ivorian refining company, Energy and environment, vol. 1, №6, p. 999-1008, 2010
4. Ch. M. Teaf. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Urban Soil: A Florida Risk Assessment Perspective, International journal of soil, sediment and water, vol. 1, № 2, p. 9-22, 2008
5. Welch, E., D.C.G. Muir, B.N. Billeck, et al. Brown snow: A long range transport event in the Canadian Arctic, Environ. Sci. Technol. , № 25, p. 280-286, 1991.
6. Mayer T., Rochfort Q., Marsalek J. et al. (a). Environmental characterization of surface runoff from three high way sites in Southern Ontario, Canada: 1. Chemistry, Water Quality Research Journal of Canada, vol. 46, №2, p. 110-120, 2011
7. A.I. Rubalio, A.V. Oberenko. Polycyclic aromatic hydrocarbons as priority pollutants, Journal of Siberian Federal University. Chemistry. v.4, №1, p. 344-354, 2008
8. Krylov S., Huang X.-D., Zeiler L. et al. Mechanistic quantitative structure –activity relationship model for the photoinduced toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons: 1. Physical model based on chemical kinetics in a two-compartment system, Environ. Toxicology and Chemistry, v.16. №11, p. 2283-2295, 1997
9. Monson, Ph.D., G. T. Ankley, P. A. Koslan,. Phototoxic response of lumbriculus variegates to sediments contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbons, Environ. Toxicology and Chemistry,v.14. 5:891-894, 1995
10. Simcik M., Offenberg J. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the Great Lakes, In: Handbook of Environmental Chemistry, vol. 5: Water Pollution, p. 307-353, 2006
11. Khalilova H. Kh. The impact of oil contamination on soil ecosystem., Biological and Chemical Research., vol. 2, № 3, p. 133-139, 2015
12. Aliyev F. G, Khalilova H. Kh. The anthropogenic impact on surface water resources in Azerbaijan, Energy and Environment, v.25, № 2, , p. 343-356, 2014
13. Khalilova H. Kh. The impact of industrial discharges on the contamination of the ecosystem of Absheron peninsula, Ecoenergetics, №1, p. 15-21, 2008
14. Standard methods for examination of water and wastewater, American Public Health Association/ American Water Works Association/ Water Environment Federation, 19th edition, Washington DC. , 1995
15. USEPA Test Methods for Evaluating Solid Wastes, 1986
16. Kasumov A.G. Methods of monitoring in the Caspian Sea. Baku: Elm publishing, 135 p., 2000 (in Russ.).

JOURNAL OF BAKU ENGINEERING UNIVERSITY - CHEMISTRY AND BIOLOGY
2017. Volume 1, Number 1 Pages 28-34

UOT: 541.128

RESEARCHING OF KINETIC LAWS OF CARBON DIOXSIDE WITH WATER STEAM WITH PARTICIPATION OF CATALYST Fe, Ni / γ-Al_2O_3

Ш.А. ТАГИЕВА, Р.П. ДЖАФАРОВ, А.А. КАСИМОВ

Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана

Баку / АЗЕРБАЙДЖАН

tshaxla@mail.ru

ABSTRACT

Is studied of kinetic laws receiving methane's from reaction carbon dioxide with water steam with participation the catalyst **Fe, Ni / γ-Al_2O_3** in flow reactor, at temperatures 420-460^{0}C, in time of 1-30 seconds. Is selected the probable scheme of reaction. Is constructed a kinetic model as a system of differential equations, which descripted the change of concentration of the starting substance and products of reactions in contact time. Was calculated the constant of velocity and energy of activation for different routes. Is shown that, the proposed model adequately describes the experimental data.

Keywords: carbon dioxide, methane, kinetic model, constant of velocity, activation energy.

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА С ВОДЯНЫМПАРОМ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА Fe, Ni / γ-Al_2O_3

РЕЗЮМЕ

Изучены кинетические закономерности реакции взаимодействия диоксида углерода и водяного пара в метан на катализаторе Fe, Ni, /γ-Al_2O_3 в проточном реакторе в интервале температур 420-460^{0}C при времени контакта 1-30 сек. Выбрана вероятная схема протекания реакции. Построена кинетическая модель в виде системы дифференциальных уравнений, описывающих изменение концентраций исходных веществ и продуктов реакций во времени контакта. Вычислены константы скорости и энергии активации по отдельным маршрутам. Показано, что предложенная модель адекватно описывает экспериментальные данные.

Ключевые слова: диоксид углерода, метан, кинетика, константа скорости, энергия активации.

Fe, Ni / γ-Al_2O_3 KATALIZATORUN IŞTIRAKI ILƏ KARBON DIOKSIDIN SU BUXARI ILƏ QARŞILIQLI TƏSIRININ KINETIK QANUNAUYĞUNLUĞUNUN ÖYRƏNILMƏSİ

XÜLASƏ

Fe, Ni / γ-Al_2O_3 katalizatorun iştiraki ilə 420-460^{0}C-də axınlı reaktorda, 1-30san. əlaqə vaxtında karbon dioksidin su buxari ilə birgə qarşilıqlı təsirindən metanın alınmasının kinetik qanunauyğunluğu öyrənilib. Reaksiyanın aparılmasının ehtimal olunan sxemi seçilmişdir. Differensial tənliklər sistemi şəklində ilkin və son reaksiya məhsullarının kontakt vaxtından asılı olaraq dəyişilməsini təsvir edən kinetik model qurulmuşdur. Müxtəlif marşrutlar üzrə sürət konstsntı və aktivləşmə enerjisi hesablanmışdır. Göstərilmişdir ki, təklif edilən model eksperimental göstəriciləri adekvat təsvir edir.

Açar sözlər: karbon dioksid, metan, kinetik model, sürət konstantı, aktivasiya enerjisi.

Введение

Высокие техногенные выбросы диоксида углерода в атмосферу обуславливают необходимость разработки процессов, обеспечивающих крупномасштабную утилизацию CO_2. Кроме того, в последнее время возрастает внимание к использованию диоксида углерода в качестве дополнительного сырьевого ресурса для получения углеродсодержащих соединений. Разработка эффективных способов активации диоксида углерода является одной из актуальных задач в химии C_1 [1].

Кроме хорошо известных и промышленно реализованных процессов с использованием диоксида углерода [2,3] , возможно каталитическое гидрирование или восстановление диоксида углерода при атмосферном давлении, которое приводит к образованию метана. Гидрирование диоксида углерода до метана может быть использовано для получения синтетического заменителя природного газа.

Проведены исследования по изучению кинетики закономерностей процесса превращения диоксида углерода и водорода с целью получения метана [4,5].

Для реального процесса на никелевых катализаторах при 200-300^{0}C и невысоком давлении, согласно [4] для скорости реакции справедливы уравнения:

$W = K_1 \cdot P_{H_2}^{0,65} \cdot P_{CO_2}^{0,25} / (1 + K_2 \cdot P_{H_2O})$;

$W = K_1 \cdot P_{H_2}^{0,5} \cdot P_{CO_2} / (1 + K_2 \cdot P_{H_2} + K_3 \cdot P_{CH_4})$;

При малых концентрациях CO_2 скорость реакции выражается уравнением

$W = K \cdot P_{CO_2}^{0,07}$

Где K_1 – константа равновесия реакции углекислотной конверсии; K_2 – константа скорости реакции образования воды; K_3 – константа скорости реакции образования метана; P_{CO_2} , $P_{CO_2}^{0,07}$, $P_{CO_2}^{0,25}$ - парциальное давление CO_2; P_{H_2} , $P_{H_2}^{0,5}$, $P_{H_2}^{0,65}$ –парциальное давление H_2, P_{H_2O} - парциальное давление H_2O ; P_{CH_4} - парциальное давление CH_4.

Показатели степени при парциальных давлениях обозначают частный порядок реакции по CO_2, H_2, H_2O, CH_4.

В работе [5] на медных и никелевых катализаторах нестационарными, изотопными и кинетическими методами был изучен механизм образования CO и CH_4 из CO_2 и H_2. Использование нестационарных и изотопных методов позволило выбрать кинетическую модель, адекватно описывающую стационарное поведение катализаторов и элементарные стадии процесса.

Большая часть работ, посвященных метанированию, протекает в присутствии металлов, нанесенных на носители [6-8].

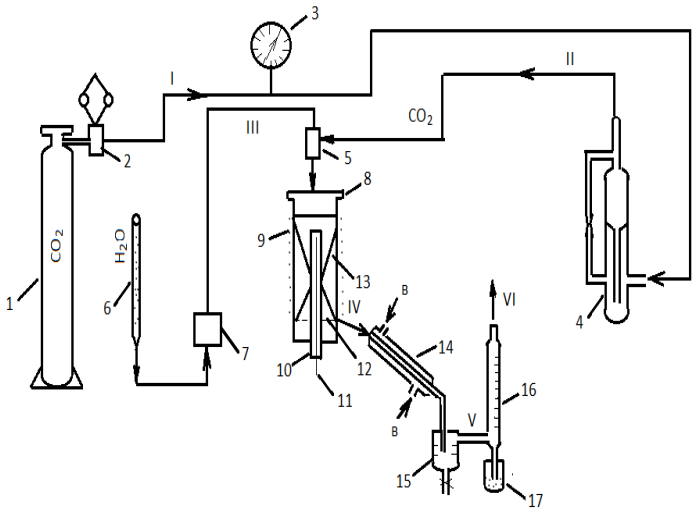
В этих работах применялись катализаторы, различающиеся между собой по химическому и процентному составам, способам приготовления и дисперсности. Кроме того, диапазон измерения режимных условий проведения опытов был очень широк и, зачастую, далек от реального промышленного катализа. Применяемая в ряде исследований экспериментальная методика не исключала возникновения в ходе проведения эксперимента различных градиентов, существенно искажающих полученные кинетические данные.

В настоящем сообщении нами изложены результаты построения кинетической модели каталитической реакции -синтеза метана взаимодействием водяного пара и диоксида углерода в реакторе с неподвижным слоем катализатора. Предложены высокоэффективные катализаторы на основе модифицированных контактов Fe, Ni / γ-Al_2O_3 разложения воды. Термодинамически обоснована и экспериментально подтверждено образование метана с выходами, близкими к равновесным значениям [9]. Водород, необходимый для конструирования углеводородной молекулы образуется при разложении воды.

Экспериментальная часть

Исследование по изучению кинетических закономерностей процесса взаимодействия CO_2 и H_2O проводили в лабораторном реакторе проточного типа с неподвижным слоем катализатора, в интервале температур 420-460^{0}C и атмосферном давлении. Схема установки приведена ниже.

Рис. Принципиальная технологическая схема лабораторной установки взаимодействия диоксидауглерода с водяным паром в присутствии катализатора Fe, Ni /γ-Al_2O_3



1-балон CO_2; 2-редуктор; 3-манометр; 4-ротаметр; 5-смеситель; 6-бюретка; 7-насос; 8-реактор; 9-нихромовая обмотка катализатора; 10-карман для термопары; 11- хромель-алюмелевая термопара; 12-сетка; 13-катализатор; 14-холодильник; 15-приемная емкость; 16-расходомер

Реакционный газ-диоксид углерода из баллона через систему дозировки и предварительно нагретый водяной пар поступали в смеситель и далее в реактор, помещенный в блочную печь. Скорости газо-паровых потоков стабилизировали при помощи игольчатых вентилей тонкой регулировки и ПДУ. Реактор, обогреваемый вертикальной блочной печью, помещался в зоне постоянной температуры. Температуру в реакционной зоне измеряли хромель-алюмелевой термопарой, помещенной в середине слоя катализатора, равномерно разбавленного кварцем, и поддерживали постоянной с точностью ± 5^{0}C потенциометром ЭПВ-01. Контактный газ анализировали хроматографически. Для исследования газообразных продуктов пользовались хроматографом ЛХМ-80, с двумя колонками. Водород и метан анализировали на трехметровой колонке с сорбентом NaX. Непрореагировавший диоксид углерода анализировали на шестиметровой колонке с сорбентом ТЭГНМ на ИНЗ-600.

Время контакта варьировали изменением скорости подачи сырьевого потока. Реакцию осуществляли в изотермических условиях.

Перед началом проведения опытов катализатор прогревали в токе инертного газа до заданной температуры, затем в систему подавали диоксид углерода и водяной пар в заранее рассчитанных соотношениях. Регенерацию катализатора проводили при 400^0 C в токе водорода. Если же регенерация не была необходимой, то после окончания опыта реактор продували инертным газом (гелием) для удаления адсорбированных продуктов реакции, после чего приступали к проведению следующего опыта. Постоянство активности катализатора контролировалось периодическим возвращением к условиям, прин-

ятым за стандартные. Все опыты проверяли на воспроизводимость, а полученные данные усреднялись.

Катализатор был приготовлен пропиткой азотнокислых солей железа и никеля, γ-Al_2O_3 взяли в качестве связующего, с последующей сушкой в термостате при 393 К (2ч) и дальнейшей вакуумной прокалкой при 873 К в течении 4 ч. Содержание оксида железа в готовом катализаторе составляло 65 % мас., оксида никеля – 15 % мас. И 20 % мас. γ-Al_2O_3. Активацию катализатора проводили в токе водорода при температуре реакции в течение 4 ч. Катализатор разбавлялся по всей длине слоя кварцевой насадкой, которой заполняли также весь его свободный объем. Последнее делалось с целью предотвращения гомогенных закаталитических превращений метана.

Результаты и обсуждение

В табл. 1 представлены результаты опытов изменения концентрации исходных и конечных продуктов реакции в зависимости от времени контакта.

Таблица 1. Концентрация (C_P) исходных и конечных продуктов реакции взаимодействия диоксида углерода и водяного пара в зависимости от времени контакта (τ)

T^0C	τ -сек	Исходные реагенты C_P - моль/л			Конечные продукты C_P - моль/л	
		H_2O	CO_2		H_2	CH_4
420	0	0,055	0,09		-	-
	12	0,044	0,071		0,0077	0,009
	16	0,033	0,054		0,0060	0,0072
	20	0,026	0,043		0,0044	0,0055
	29	0,018	0,030		0,0017	0,0029
440	0	0,053	0,082		-	-
	12	0,042	0,069		0,0076	0,0070
	16	0,032	0,052		0,0054	0,0050
	20	0,026	0,042		0,0035	0,0037
	29	0,017	0,029		0,0011	0,0025
460	0	0,051	0,08		-	-
	12	0,041	0,067		0,0042	0,0030
	16	0,031	0,051		0,0026	0,0018
	20	0,025	0,041		0,0014	0,0009
	29	0,016	0,026		0,0008	0,0004

Для выявления основных закономерностей процесса, позволяющих предположить его вероятный механизм, было изучено влияние условий протекания реакции на образование продуктов.

Выявленные закономерности позволили предложить вероятный механизм, на основании которого были составлены стехиометрические соотношения, описывающие отдельные реакции, участвующие в процессе:

$$H_2O + Me^0 \xrightarrow{К_1} MeO + H_2 \quad (1)$$

$$CO_2 + H_2 \xrightarrow{К_2} CO + H_2O \quad (2)$$

$$MeO + CO \xrightarrow{К_3} CO_2 + Me^0 \quad (3)$$

$$CO + 3H_2 \xrightarrow{K_4} CH_4 + H_2O \quad (4)$$

$$CO + H_2O \xrightarrow{K_5} CO_2 + H_2 \quad (5)$$

Для создания кинетической модели процесса в общем случае необходимо описывать характер изменения каждого компонента, участвующего в реакции. Изменение концентрации какого-либо вещества в реагирующей системе учитывает участие этого вещества во всех реакциях.

Поэтому для каждого вещества можно записать уравнение вида:

$$\frac{dC_i}{dt} = \Sigma Y_{ik} \cdot W_k \quad (6)$$

Где C_i – концентрация исходных веществ и продуктов реакции; W_k – скорость

k-той реакции, причем она берется со знаком минус для реакций, в которых данное вещество является исходным компонентом и со знаком плюс, когда вещество представляет собой продукт реакции; Y_ik-стехиометрический коэффициент i-го вещества в k-той реакции.

На основании вероятной схемы механизма реакции составлена система дифференциальных уравнений, описывающая изменения концентраций исходных веществ, а также продуктов реакции во времени.

$$\frac{dC_1}{d\tau} = - K_1 \cdot C_1^{n_1} + K_2 \cdot C_2^{n_2} \cdot C_3^{n_3} + K_4 \cdot C_4^{n_4} \cdot C_3^{n_3} - K_5 \cdot C_4^{n_4'} \cdot C_1^{n_1} \quad (7)$$

$$\frac{dC_2}{d\tau} = - K_2 \cdot C_2^{n_2} \cdot C_3^{n_3} + K_3 \cdot C_4^{n_4} + K_5 \cdot C_4^{n_4'} \cdot C_1^{n_1} \quad (8)$$

$$\frac{dC_3}{d\tau} = K_1 \cdot C_1^{n_1} - K_2 \cdot C_2^{n_2} \cdot C_3^{n_3} - K_4 \cdot C_4^{n_4} \cdot 3 \cdot C_3^{n_3} + K_5 \cdot C_4^{n_4'} \cdot C_1^{n_1} \quad (9)$$

$$\frac{dC_4}{d\tau} = K_2 \cdot C_2^{n_2} \cdot C_3^{n_3} - K_3 \cdot C_4^{n_4} - 3 \cdot K_4 \cdot C_4^{n_4} \cdot C_3^{n_3} - K_5 \cdot C_4^{n_4'} \cdot C_1^{n_1} \quad (10)$$

$$\frac{dC_5}{d\tau} = 3 \cdot K_4 \cdot C_4^{n_4} \cdot C_3^{n_3} \quad (11)$$

Где C_1, C_2, C_3, C_4, C_5 - концентрация H_2O, CO_2, H_2, CO, CH_4; n_1,n_2,n_3,n_4 – порядки по продуктам k_1, k_2, k_3, k_4, k_5 - константы скорости расходования исходных и образования конечных продуктов; τ - время контакта.

Промежуточное вещество монооксид углерода получается и расходуется в ходе реакции и на выходе не обнаруживается. Поэтому, приравняв к нулю скорости образования и расходования этого вещества, находим выражение концентрации этого комплекса C_4 через концентрации C_1,C_2, C_3.

$$\frac{dC_4}{d\tau} = K_2 \cdot C_2^{n_2} \cdot C_3^{n_3} - K_3 \cdot C_4^{n_4} - K_4 \cdot C_4^{n_4} \cdot 3 \cdot C_3^{n_3} - K_5 \cdot C_4^{n_4'} \cdot C_1^{n_1} = 0$$

$$C_4^{n_4} = \frac{K_2 \cdot C_2^{n_2} \cdot C_3^{n_3}}{(K_3 + K_4 \cdot 3 \cdot C_3^{n_3} + K_5 \cdot C_1^{n_1})}; \quad (12)$$

Подставим выражение (12) в уравнения (7,8,9,11) получим новую систему дифференциальных уравнений:

$$\frac{dC_1}{d\tau} = - K_1 \cdot C_1^{n_1} + K_2 \cdot C_2^{n_2} \cdot C_3^{n_3} + K_4 \cdot \frac{K_2 \cdot C_2^{n_2} \cdot C_3^{n_3}}{(K_3 + K_4 \cdot 3 \cdot C_3^{n_3} + K_5 \cdot C_1^{n_1})} - K_5 C_1^{n_1} \times$$

$$\times \frac{K_2 \cdot C_2^{n_2} \cdot C_3^{n_3}}{(K_3 + K_4 \cdot 3 \cdot C_3^{n_3} + K_5 \cdot C_1^{n_1})} \quad (13)$$

$$\frac{dC_2}{d\tau} = -к_2 \cdot C_2^{n_2} \cdot C_3^{n_3} + к_3 \cdot \frac{К_2 \cdot C_2^{n_2} \cdot C_3^{n_3}}{(К_3 + К_4 \cdot 3 \cdot C_3^{n_3} + К_5 \cdot C_1^{n_1})} + к_5 C_1^{n_1} \cdot \frac{К_2 \cdot C_2^{n_2} \cdot C_3^{n_3}}{(К_3 + К_4 \cdot 3 \cdot C_3^{n_3} + К_5 \cdot C_1^{n_1})} \quad (14)$$

$$\frac{dC_3}{d\tau} = к_1 \cdot C_1^{n_1} - к_2 \cdot C_2^{n_2} \cdot C_3^{n_3} - к_4 \cdot 3 \cdot C_3^{n_3} \cdot \frac{К_2 \cdot C_2^{n_2} \cdot C_3^{n_3}}{(К_3 + К_4 \cdot 3 \cdot C_3^{n_3} + К_5 \cdot C_1^{n_1})} + + к_5 C_1^{n_1} \frac{К_2 \cdot C_2^{n_2} \cdot C_3^{n_3}}{(К_3 + К_4 \cdot 3 \cdot C_3^{n_3} + К_5 \cdot C_1^{n_1})} \quad (15)$$

$$\frac{dC_5}{d\tau} = к_4 \cdot 3 \cdot C_3^{n_3} \cdot \frac{К_2 \cdot C_2^{n_2} \cdot C_3^{n_3}}{(К_3 + К_4 \cdot 3 \cdot C_3^{n_3} + К_5 \cdot C_1^{n_1})} \quad (16)$$

Оценку кинетических констант дифференциальных уравнений (13,14,15,16) осуществляли модифицированным методом случайного поиска с автоматическим выбором шага. С этой целью использовали разработанный пакет прикладных программ [10]. Представив зависимость константы скорости реакции от температуры в виде уравнения Аррениуса, находим значения энергии активации и предэкспотенциальных множителей.

Результаты расчета кинетических параметров представлены в табл. 2

Таблица 2. Кинетические параметры взаимодействия диоксида углерода и водяного пара

K_i	Температура, ^{0}C			Энергия активации ккал/моль	Предэкспотен-циальный множитель K_{0i}
	420	440	460		
K_1	0,00575	0,0084	0,0159	25,59	$0,647x10^6$
K_2	0,044	0,0656	0,0999	23,136	$0,306x10^6$
K_3	0,000105	0,00012	0,00015	18,41	$0,187x10^4$
K_4	0,029	0,039	0,055	17,84	$0,219x10^4$
K_5	0,005	0,0061	0,0081	16,71	$0,95x10^3$

Определены также порядки по продуктам

$n_1 = 0,5$; $n_2 = 0,8$; $n_3 = 0,5$; $n_4 = 0,9$

Кинетическая модель, составленная на основе выбранной схемы механизма реакции, при найденных значениях констант скоростей, хорошо описывает реакцию взаимодействия CO_2 и H_2O.

Адекватность модели проверяли на ПК (персональный компьютер) путем минимализации суммы квадратов разности экспериментальных и расчетных величин по формуле:

$$F = \sum_{j=1}^{N} \sum_{i=1}^{m} \left[\frac{C_{ij}^{\rightarrow} - C_{ij}^{P}}{C_{ij}^{э}}\right]^2 \rightarrow \min$$

Где j = 1,...., N – общее число экспериментов, i = 1,...., m – число компонентов [11,12].

Результаты расчета по ПК показали хорошую сходимость экспериментальных и расчетных данных. Расхождения по исходному и конечному продуктам не превышали 5-7%. Это дает основание говорить, что разработанная кинетическая модель реакции взаимодействия диоксида углерода и водяного пара адекватно описывает экспериментальные данные.

Заключение

1. Изучены кинетические закономерности реакции совместного превращения диоксида углерода и водяного пара в метан на катализаторе Fe, Ni, /γ-Al_2O_3 в проточном реакторе в интервале температур 420-460^{0}C и атмосферном давлении при времени контакта 1-30сек.
2. Выбрана вероятная схема протекания реакции. Построена кинетическая модель реакции диоксида углерода и водяного пара, состоящая из стадийной схемы механиз-

ма и системы дифференциальных уравнений, описывающих изменение концентраций исходных веществ и продуктов реакции по времени контакта.

3. Вычислены константы скорости и энергии активации по отдельным маршрутам.
4. Показано, что разработанная кинетическая модель адекватно описывает экспериментальные данные.

ЛИТЕРАТУРА

1. М.И.Рустамов, В.М.Аббасов, Т.А. Мамедова Экологические проблемы Земли и альтернативные источники энергии. Баку, 2011. 715с.
2. С.М. Локтев // Журн. Всесоюзн. хим.обществом Д.И.Менделеева. 1980. Т.25. №5. С.536.
3. H. Spyrr // React. Kinet. and Catal. Lett. 1985. V. 29. №1. P.93.
4. Ю.М. Фальбе Химические вещества из угля. – М: Химия, 1980. 216с.
5. А.Л. Лапидус, Н.А. Гайдай, Н.В.Некрасов, Л.А.Тишкова и др. // Нефтехимия, 2007, том.47, № 2,С.91.
6. А.Л.Лапидус, А.Ю. Крылова, А.О. Ким, Я.М. Паушкин//Изв. Академии наук. Сер.хим. 1993, №3, С.482.
7. Под ред. В.Л. Кайма Катализ в C_1 – химии..: Химия, 1987. 296с.
8. А.Л. Лапидус, А.Ю. Крылова, Л.А.Тишкова, Н.А.Гайдай, Т.Н. Мышенкова //Нефтехимия, 2005, Том 45, № 4, С.274.
9. Ш.Ф. Тагиева, А.А. Касимов, А.Г. Азизо., Р.П.Джафаров и др. //Нефтепереработка и нефтехимия.2013. №9.С.43.
10. М.Г. Слинько // Кинетика и катализ, 2000, т.41, №6, С.933.
11. А.Г .Абилов, Ф.М. Велиев., Ф.Т. Алиев Пакет прикладных программ. ГОСФАП СССР, 1987, Рег. №50880300906
12. Ю.Л. Кетков, А.Ю. Кетков, М.М. Щульц Matlab-6,5 программирование численных методов. Изд. БХВ – Петербург, 2004, 662с.

JOURNAL OF BAKU ENGINEERING UNIVERSITY - CHEMISTRY AND BIOLOGY
2017. Volume 1, Number 1 Pages 35-43

UOT 544.23.02/.03

SORPTION OF DOXORUBICIN WITH POLIACRYLIC ACID BASED HYDROGEL AND RESEARCHING THEIR STRUCTURES

S.M. MAMMADOVA, SH.Z.TAPDIGOV, S.F.HUMBATOVA, S.F.SAFARALIYEVA, M.KH. HASANOVA, N.A.ZEYNALOV

M. Nagiyev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry

Baku / AZERBAIJAN

Samira_m@mail.ru

ABSTRACT

It have been synthesized as a result of cross linking well water soluble and non-toxic polymer - polyacrylic acid (M_η =230 kDa) with 5, 10, 15 and 20% ratio (by weight) of N,N`- -methylene-bis-acrylamide. İt was studied swelling degree of this hydrogels in different pH. Dependence of sorption capacity of antibiotic on environment pH and starting concentration of doxorubicin has been researched and nature of chemical interaction between hydrogel and antibiotic has been found out via scanning electron microscopy, ultraviolet spectroscopy methods. It was determined that in pH=8 hydrogel taking 10% crosslink reagent inside has 570% swelling degree and with increasing environment pH sorption capacity increases up to 13,4 mg/gr as per doxorubicin of gel. Eyni zamanda rentgen-faza analizi üsulu ilə tikilmiş polimerin kristallaşma prosesi öyrənilmişdir. Meantime the crystallization process of the crosslinked polymer has been studied using the X-ray phase analysis method.

Keywords: hydrogel, sorption capacity, doxorubicin,scanning electron microscopy, cross linking, infrared spectroscopy, crosslinking agent,sorbtion

СОРБЦИЯ ДОКСОРУБИЦИНА ГИДРОГЕЛЬЮ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СТРУКТУРЫ

РЕЗЮМЕ

Синтезированы гидрогели, сшитые N,N`-метилен-бис-акриламидом в соотношении 5, 10, 15 и 20% (массовых) хорошо растворимой в воде и не токсичней полиакриловой кислотой (Mη=230 kDa). Изучены степени набухаемостиэтих гидрогелей при различных pH. Исследована сорбционная емкость антибиотика в зависимости от pH среды и зависимость от начальной концентрации доксорубицина и изучены методами сканирующей элетронной микроскопии и ультрафиолетовой спектроскопии природа химической взаимосвязи между гидрогелью и антибиотиком. Установлено, что, гидрогель, содержащий в своем составе 10 % сшивающего реагента при pH=8 обладает степень набухаемости 570% и с повышением pH среды сорбционная емкость геля по отношению к доксорубицину повышается до 13.4 мг/г. Одновременно рентгено-фазовым анализом изучен процесс кристаллизации сшитого полимера.

Ключевые слова:гидрогель, емкость сорбции, доксорубицин, сканирующая элетронная микроскопия, сшивание, инфракрасная спектроскопия, сшивающий агент, сорбция

POLİAKRİL TURŞUSU ƏSASLI HİDROGELLƏ DOKSORUBİSİNİNSORBSİYA OLUNMASI VƏ QURULUŞLARININ TƏDQİQİ

XÜLASƏ

Suda yaxşı həll olan və toksiki olmayanpoliakril turşusunun (M_η=230 kDa) N,N`-metilen-bis-akrilamidlə 5, 10, 15 və 20% (kütlə) nisbətlərində tikilməsiəsasındahidrogellər sintez edilmişdir. Bu hidrogellərinmüxtəlif pH-larda şişmə dərəcələri öyrənilmişdir. Antibiotikin sorbsiya tutumlarının mühitin pH-dan və doksorubisinin başlanğıc qatılığından asılılığı tədqiq edilmiş və hidrogellə antibiotik arasındakı kimyəvi qarşılıqlı təsirin təbiətiskanedici elektron mikroskopiya, ultrabənövşəyi spektroskopiya üsulları ilə açıqlanmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, tərkibində 10% tikici reagent saxlayan hidrogel pH=8-də 570% şişmə dərəcəsinə malik olur və mühitin pH-nın artması ilə gelin doksorubisinə görə sorbsiya tutumu 13.4 mq/qr-a qədər artır. Eyni zamanda rentgen-faza analizi üsulu ilə tikilmiş polimerin kristallaşma prosesi öyrənilmişdir.

Açar sözlər:hidrogel, sorbsiya tutumu, doksorubisin, skanedici electron mikroskopiya, çarpaz tikilmə, infraqırmızı spektroskopiya, tikici agent, sorbsiya

Giriş

"Smart" polimer materiallar xarici mühitin qıcıqlandıcılarına cavab reaksiyası verən materiallar olmaqla onların ən həssas sinfi kimi təmsil olunur [1-5]. Polimer hidrogellər üçölçülü polimer torların çarpaz tikilməsi yolu ilə yaranır. Çarpaz tikilmə kovalent, hidrogen rabitələri, van-der-Vaals qarşılıqlı təsiri vasitəsilə baş verə bilər. Hidrogellər suda yaxşı şişən, böyük miqdarda suyu tutub saxlayan və bu zaman strukturunu dəyişməyən hidrofil polimerlərdən ibarət torlardır [6-8]. Hidrogellərin su udma tutumu polimer zəncirində hidrofil qrupların, amin, karboksil və hidroksil qruplarının olması ilə əlaqədardır [9-12].

"Smart" hidrogellər bir-birilə nufuz edən polimer şəbəkələrindən hazırlanmışdır və aşkar edilmişdir ki, onlar yüksək mexaniki xassələri ilə yüksək şişmə qabiliyyətini birləşdirir [13, 14]. Bir sıra müəlliflər tərəfindən alınan superabsorbent hidrogellər (akrilamid-akril turşusu ilə sopolimeri) əsasən, sürətli şişmə və şişmənin pH-dan asılılığı, ion gücü və tərkibi ilə xarakterizə olunur [15-17].

Hidrogellər, unikal biyouyğunluğuna görə, çevik sintez üsulları, bir sıra komponentlər və arzuolunan fiziki xüsusiyyətlərinə görə geniş şəkildə biotibbin müxtəlif sahələrində istifadə olunur. Onlar toxumaların konstruksiyasında, dərmanların yoxlanması, zülalların toxumalara daşınması, toxuma və material səthləri arasında yapışqan, yaxud baryer funksiyasını daşıyır [18-21]. Hidrogellərin biomaterial kimi tətbiqindən öncə, bu xassələr arasında şişməni, mexaniki və biouyğunluq xassələrini qiymətləndirmək vacibdir.

Dərman maddələri arasında tibbdə və biotexnologiyada xüsusi əhəmiyyətə malik olan preparatlardan biri də antibiotiklərdir. Antibiotiklərin qeyri-adiliyi onunla bağlıdır ki, digər dərman vasitələrindən fərqli olaraq onların hədəf reseptoru insan toxumasında deyil, mikroorqanizm hüceyrələrində yerləşir. Bundan başqa antibiotikin aktivliyi həmişəlik deyil, vaxt keçdikcə azalır[22,23]. Bu nöqteyi-nəzərdən antibiotikləri xüsusilə də şiş əleyhinə istifadə olunan preparatları polimer materiallara bərkitməklə onların kiçik qatılıqlarında daha uzun müddətli təsirinə malik kompozitlərinin alınması hazırda dünya biokimyaçılarının diqqət mərkəzindədir [24-26].

Saman və əməkdaşları tərəfindən [27] polietilenqlikol, poliakril turşusu və poliakrilamid əsaslı hidrogellərlə nano seolitin kompoziti hazırlanmış və amoksisillin antibiotikinin immobilizasiyası aparılmışdır. Kompozitdən antibiotikin pH=7.8 və 6.8-də vaxtdan və kompozitin tərkibindəki nano seolitin miqdarından asılı olaraq məhlula ayrılması öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, pH=7.8-də 37^0C-də 4% nano seolit saxlayan kompozit amoksisillin antibiotikinin məhlula ayrılması 500 dəq. ərzində 27% təşkil edir.

Müxtəlif funksionallaşma dərəcəsinə malik hiperşaxələnmiş poliefirpoliolların karboksil törəmələrinin doksorubisin preparatı ilə əlaqələnmə tipi tədqiq olunmuşdur. Doksorubisin-poliefirpoliakril turşusu əsasında birgə aqreqatlarının ölçüləri 30-200 nm arasında dəyişir və zamandan asılı olaraq stabildirlər. Aqreqatlardan doksorubisinin effektli daşınmasında istifadə oluna bilər [28].

Doksorubisin- antrasiklin sırası, sitotoksik təsirə malik antibiotik olub, tibbi praktikada onkoloji xəstəliklərin müalicəsində geniş tətbiq olunur. Onun təsiri DNT hüceyrələri ilə rabitəyə girərək onun inkişafını ləngiməsinə əsaslanır. Leykoz, yumşaq toxumaların sarkoması, süd vəzisi xərçəngi, qalxanabənzər vəzinin xərçəngi, mədə, yumurtalıqların xərçəngi və s. kimi xəstəliklərdə məhlul şəklində venadaxili istifadə olunur. Bu preparatın qəbulunun geniş yayılması ilə əlaqədar olaraq sağlam toxumalara yüksək toksiki təsiri və ürək çatışmazlığı, aritmi-

ya, leykopeniya, anemiya, stomatit, mədə ağrısı, qusma, ürəkbulanma və s. kimi ciddi əlavə təsirlərlə müşahidə olunur. Bu baxımdan, doksorubisinin əlavə təsirlərini azaltmaq üçün müxtəlif polimer materiallarına birləşdirmək hazırda aktual mövzudur.

Təqdim olunan işdə doksorubisin antibiotikinin poliakril turşusu (PAT) əsasında alınan hidrogellə sorbsiya xassələri öyrənilmiş və antibiotik ilə hidrogel arasında kimyəvi qarşılıqlı təsirin təbiəti açıqlanmışdır.

Təcrübi hissə: Materiallar: PAT 90% kimyəvi təmizliyə malik olub orta molekul kütləsi 230 kDa-dur və Flukadan satın alınmışdır. Tikici agent kimi istifadə olunan N,N`-metilen-bis-akrilamid (MBAA) Sigma-Aldric tərəfindən təchiz olunmuşdur və hər iki reaktiv təcrübələrdə təmizlənmədən istifadə olunmuşdur. Doksorubisin hidroxlorid (DOK)- kodu ATX L01DB01 TEVA Farmaseptik Sənaye (Israel)-dən alınmışdır. Məhlulların hazırlanması üçün istifadə olunan deionlaşmış su, PAT-nu çökdürmək üçün dietil efiri və buffer məhlulları üçün NH_4OH, CH_3COONH_4, HCl, KOH və qlükoza $C_6H_{12}O_6$ analitik kimyəvi təmiz olub Aldriçdəndirlər.

Metodlar: Hidrogellərin hazırlanması: 100 mq PAT 50 ml deionlaşmış suda və ya etanolda tam həll edilir. Məhlula polimerin kütləsinin 5; 10; 15 və 20 % miqdarında tikici reagent - MBAA əlavə edilir və tam həll olana qədər qarışdırılma davam etdirilir. Homogen sistem əmələ gəldikdən sonra məhlul Petri qabına tökülür. Adi atmosfer təzyiqində məhlul həlledicidən azad edildikdən sonra nazik plyonkaya ultrabənövşəyi şüa vasitəsilə 6 saat müddətində fasiləsiz təsir edilir. Lampa ilə nümunələr arası məsafə 30 sm təşkil edilir və termometrlə temperatura (303 K) nəzarət etməklə məsafə tənzimlənir. Şüalanmadan sonra nümunələr əvvəlcə deionlaşmış su ilə, sonra isə 0.01 N HCl və etil spirti ilə iki-üç dəfə yuyulmaqla həm polimerin, həm də tikici reagentin tikilmə prosesində iştirak etməyən hissələrindən təmizlənir. Nümunələr adi atmosfer təzyiqində 313-323 K-də qurudulur və sabit çəkiyə gətirilir.

Absorbsiya təcrübələri: PAT əsaslı hidrogel ilə DOK-nin müxtəlif pH-larda, fizioloji və qlükoza məhlullarında sorbsiyası aparılmışdır: MBAA-in 5, 10, 15 və 20% (kütlə) nisbətində tikilməsindən alınan gellərdən 0.5 mq-ı 10 ml deionlaşmış suda 24 saat saxlanılır. Sonra 5 ml uyğun 1÷10 pH-lar əlavə edib 30 dəqiqə saxladıqdan sonra üzərlərinə 1 ml $\times 10^{-3}$ mol/l qatılıqlı DOK məhlululu əlavə yenidən 24 saat qapalı halda qaranlıq yerdə saxlanılır. Sonra məhlul süzülür, filtratda qalan antibiotikin qatılığı 510 nm oblastdakı optiki sıxlığını əvvəlcədən qurulmuş dərəcəli qrafik ilə muqayisə etməklə sorbsiyadan sonrakı qatılıq müəyyən edilir. Qatılıqlar fərqinə əsasən hidrogelin antibiotikə görə sorbsiya tutumu (ST, mq/qr) hesablanılır [29].

$$ST = \frac{C_{baş} - C_{son}}{g} \times V$$

Burada, V-sorbsiya aparılan məhlulun ümumi həcmi, ml ilə, g-isə sorbsiya üçün götürülən hidrogelin mq-larla ifadəsidir.

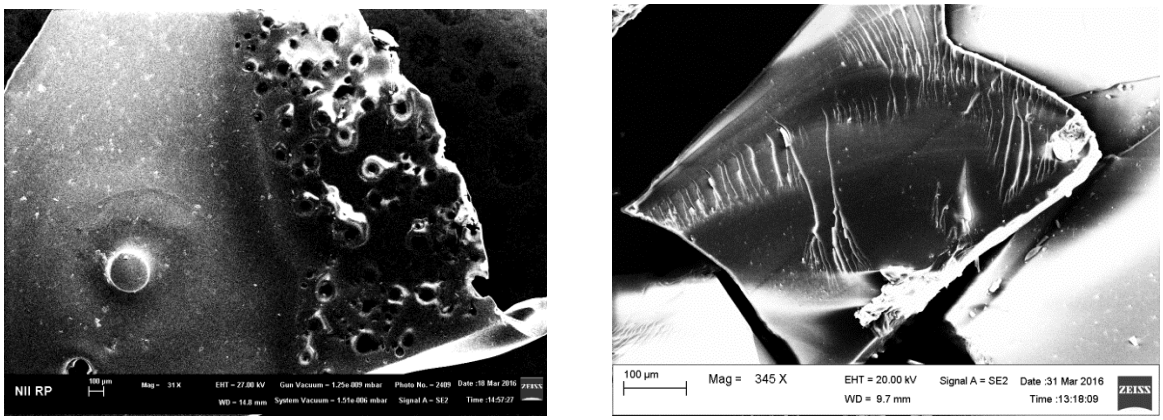
DOK-nin qatılığından asılı olaraaq sorbsiya izotermlərini [30] öyrənmək üçün pH=8-də maksimum şişmə və sorbsiya dərəcəsi, həmçinin sorbsiya tutumu göstərən 10% MBAA ilə tikilən 0.05 qr PAT-dan istifadə olunmuşdur. Antibiotikin qatılığı 0.01, 0.02, 0.03, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 və 0.5 mq/l intervalında dəyişdirməklə sabit temperaturda statik şəraitdə sorbsiya prosesləri araşdırılmışdır.

Quruluş analizləri: Poliakril turşusu və PAT əsasında sintez olunmuş hidrogellərin funksional qrupları SHIMADZU IR Furye çevrilməyə malik infra qırmızı (IQ) (FTİR) spektroskopiya üsulu vasitəsilə tətqiq olunmuşdur. FTİR spektrlər KBr diskləri vasitəsilə alınmışdır və 4000-

400 cm^{-1} spektral aralıqda çəkilmişdir. Plyonka rentgenstruktur analiz üçün şüşə qabda qurudulmuşdur. Tikilmiş PAT-nun kristallaşma prosesi rentgen-faza analizi(RFA) vasitəsilə öyrənilmişdir. Rentgen şüaları vasitəsilə difraksiyanın öyrənilməsi Advance A-8 vasitəsilə (CuKα ilə λ=1.5406 Å şüalanma) otaq temperaturunda aparılmışdır. PAT əsaslı hidrogel və DOK arasında funksional qrupların qarşılıqlı təsir formasını müəyyən etmək üçün ultra-bənövşəyi (UB) (UV-VIS 1800, SHIMADZU) spektroskopiya, skanedici elektron mikroskopiya (SEM), üsullarından istifadə olunmuşdur.

Nəticə və müzakirələr: PAT-nun MBAA ilə tikilmə prosesinin həqiqətən baş verməsini müəyyənləşdirmək üçün tikilmiş və tikilməmiş polimerin SEM üsulu ilə tədqiqatı aparılmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, tikilməmiş poliakril turşusunun quruluşunda qeyri-bircins müxtəlif fazalı ağ ləkələr və məsamələr var. Şəkil 1-də tikilməmiş PAT və polimerin 10% nisbətində MBAA-lə tikilməsindən alınan PAT əsaslı hidrogelin quruluşu verilmişdir.

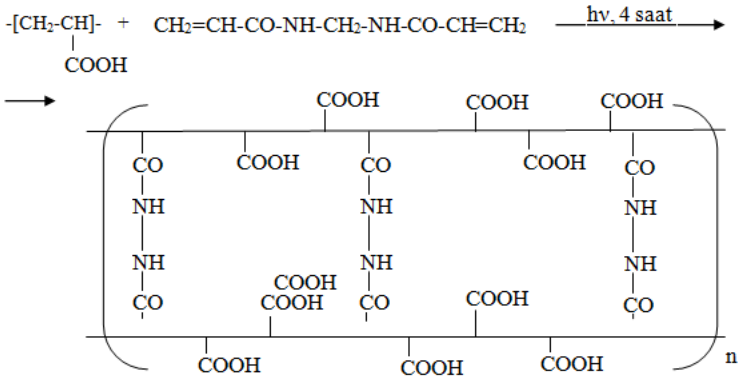
Şəkil 1. PAT *(a)* və 10% MBAA ilə tikilmiş PAT əsaslı hidrogeln *(b)* SEM spektrləri



a *b*

Polimer tikildikdən sonra bu məsamələr itir və polimerdə hamarlaşma müşahidə olunur. Tikilmiş poliakril turşusunda struktur dənəvərləşməsi əmələ gəlir, bununla da polimer sanki hissələrə parçalanır və daha qeyri-bircins səth müşahidə olunur. Tikilmiş polimerdə bir sıra qatlar, təbəqələr şəklində xətlər vardır ki, bu da tikilmənin baş verməsini göstərir.

Homopolimerin tikilməsinin ehtimal olunan mexanizmi aşağıdakı sxemdə verilmişdir:



PAT, MBAA və alınan hidrogellərin tərkibindəki funksional qruplara məxsus udma zolaqlarının İQ- və UB spektroskopiya üsulları ilə analizindən müəyyən edilmişdir ki, polimerin tikilməsi polimerin əsas zəncirindəki ikili karbon ilə MBAA-in tərkibindəki üçlü karbonun yaxınlaşması və proses zamanı alınan radikalların rekombinasiyası hesabına baş verir.

Hidrogellərdən daşıyıcı kimi istifadə olunduqda onların quruluşuna, funksional qrupların ionlaşma dərəcəsinə və immobilizə olunan bioloji aktiv maddənin hansı mühitdə təsir göstərməsinə səbəb olacaq əsas amillərdən biri də mühitin pH-dır. Bu baxımdan sintez olunmuş PAT əsaslı gellərin şişmə dərəcəsinin mühitin pH-dan asılılığı tədqiq olunmuşdur (Cədvəl 1). Müəyyən olunmuşdur ki, PAT-nun 5÷10% MBAA ilə tikilməsindən alınan gellərin maksimum şişmə dərəcəsi pH=10-də olub, ~600-700% təşkil edir. Göstərilmişdir ki, təbiət etibarı ilə turşu xassəli olan PAT-nun 5, 10, 15 və 20% (kütlə) miqdarında MBAA tikilməsindən alınan gellər qələvi mühitdə (pH=10) maksimum şişmə dərəcəsi göstərirlər.

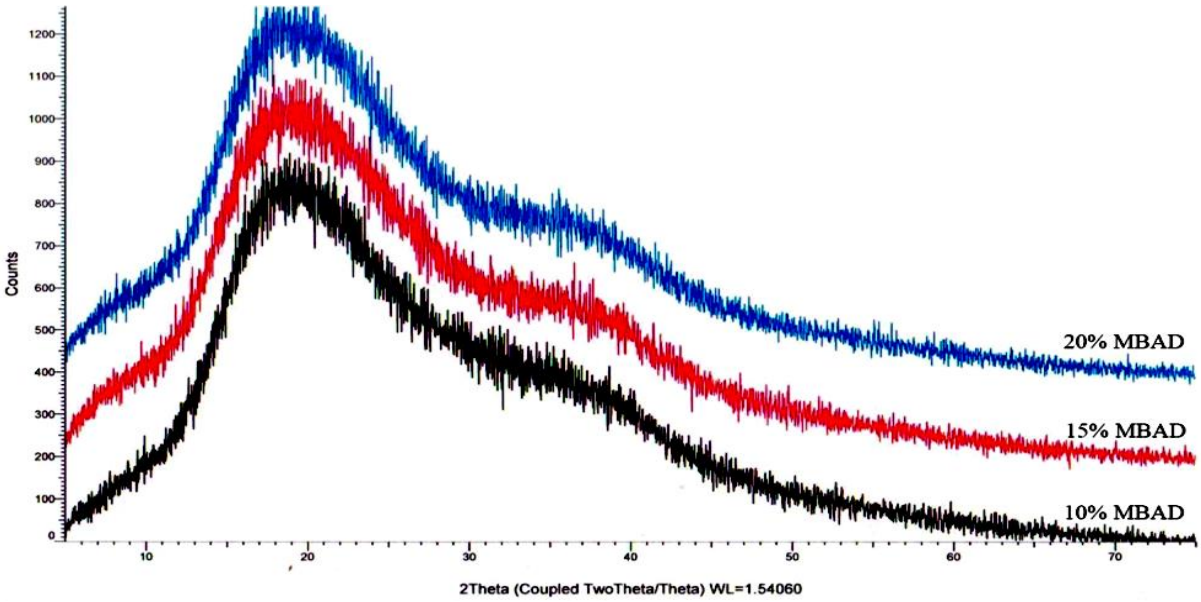
Cədvəl 1. Müxtəlif % nisbətlərində tikilmiş poliakril turşusunun şişmə dərəcəsinin mühitin pH-dan asılılıq qiymətləri

pH	W,%. 5%	W,%,10%	W,%,15%	W,%,20%
1	132	159	112	91
2	167	187	154	112
3	246	278	228	209
4	291	321	276	233
5	394	426	373	347
6	457	492	429	408
7	481	502	441	416
8	533	568	516	471
9	574	607	538	512
10	690	746	652	618

Cədvəl 1-dən göründüyü kimi tikici reagentin miqdarı artdıqca əmələ gələn hidrogellərdə torların sahəsi azaldıqca su molekullarının daxilə diffuziyası çətinləşir və nəticədə şişmə dərəcəsi də azalır. Müəyyən olunmuşdur aşağı pH-larda funksional qrupun protonlaşması su molekulları ilə >C=O qrupu arasında hidrogen rabitəsinin əmələ gəlməsinə maneçilik törətdiyindən hidrogel kollaps əmələ gətirir. Qələvi mühitə keçdikcə deprotonlaşmanın baş verməsi isə hidrogelin şişmə dərəcəsinin tədricən artmasına gətirib çıxarır.

RFA tədqiqat üsulları ilə tədqiq olunmuşdur ki, amorf quruluşa malik PAT MBAA ilə tikildikdən sonra quruluşda cüzi dəyişiklik baş verir (şəkil 2).

Şəkil 2. Müxtəlif % nisbətlərində MBAA ilə tikilmiş PAT-nun RF spektrləri



Belə ki, MBAA-in miqdarı artdıqca alınan hidrogelin kristallıq dərəcəsində 8-12% artım baş verir. Bunu tikilmə nəticəsində nisbətən daha nizamlı quruluşa malik polimer-torların əmələ gəlməsi ilə izah etmək olar.

Məlumdur ki, sulu məhlullardan absorbentin üzvi və qeyri-üzvi ionları sorbsiya etməsinə təsir edən başlıca faktor mühitin pH-dır. Çünki məhlulda olan H^+ və OH^- ionları absorbentin başqa sözlə hidrogelin səthinin və həcminin yüklənməsinə, yəni ionlaşmasına səbəb olur ki, bu da sorbatın hidrogelin sorbsiya tutumuna bilavasitə təsir göstərir [31]. Bu nöqteyi nəzərdən PAT-nun 5÷20% MBAA ilə tikilməsindən alınan hidrogellərin statik şəraitdə DOK ilə pH=1÷10 intervalında 24 saat ərzində (qapalı qapda, qaranlıq) sorbsiyası aparılmış və nəticələriPAT-nun DOK-nə görə sorbsiya tutumlarının mühitin pH-dan asılılıq qiymətlərinicədvəl 2-də görmək olar.

Cədvəl 2. Müxtəlif % nisbətlərində MBAA ilə tikilmiş PAT əsaslı gelin DOK-nə görə sorbsiya tutumlarının mühitin pH-dan asılılığı.

pH	Sorbsiya tutumu, mg/gr			
	5% MBAA	10% MBAA	15% MBAA	20% MBAA
1	0,67	1,57	0,1	0,7
2	1,47	3,45	2,27	1,63
3	3,58	5,8	4,7	3,45
4	5,05	6,72	5,88	5,18
5	6,9	8,25	7,74	6,81
6	10,5	11,9	11,23	8,76
7	11,74	13,05	12,51	11,26
8	13,47	14,11	13,63	12,64
9	12,51	13,47	13,02	11,65
10	9,63	11,9	5,08	10,01

Cədvəl 2-dən göründüyü kimi hidrogelin tərkibində tikici reagentin miqdarı artdıqca sorbsiya tutumu azalır. Müəyyən olunmuşdur ki, 10% MBAA iştirakında tikilmiş PAT əsaslı hidrogelin pH=8-də DOK-nə sorbsiya tutumu 14.12 mq/qr olduğu halda 20% MBAA ilə tikilmiş polimerdə isə 12.64 mq/qr təşkil edir. Bunu tikici reagentin miqdarı artdıqca aktiv funksional qrupların qatılığının yüksəlməsinə baxmayaraq hidrogelin tərkibndə məsamələrin ölçüsünün azalması ilə izah etmək olar. 5 və 10% MBAA iştirakında alınan hidrogelləri müqayisə etdikdə isə 10% tikici reagent ilə alınan hidrogellərin daxili torlarının ölçüsünün DOK molekulu üçün fəza cəhətdən və konformosion olaraq daha münasib yaxud optimal olması ilə əlaqədardır. Bu hal antibiotik molekulunu gelin məsamələrində daha stabil və dayanıqlı qalmasını təmin edir. Ancaq 5% MBAA ilə tikilən polimerdə isə gel əmələ gətirmək xassəsinin tam olmaması, məsamələrin ölçüsünün həddindən artıq böyük olması və tikici reagentin tərkibindəki aktiv funksional qrupların miqdarının götürülən DOK qatılığı üçün yetərli qədər olmaması gelin sorbsiya tutumunun az olmasına səbəb olur [32,33]. Antibiotik molekulunun kifayət qədər funksional qruplarla əhatə olunmaması gel daxilində onun stabil olmamasına gətirib çıxarır.

Tədqiqat zamanı 10% MBAA ilə tikilmiş PAT-nun 50 mq ilə pH=8-də DOK-nin 0.01÷0.5 mq/l qatılıq intervalında 293 K-də sorbsiya prosesi öyrənilmişdir (cədvəl 3).

Cədvəl 3. 10% tikilmiş poliakril turşusu əsaslı gelin doksorubisinə görə sorbsiya tutumu və sorbsiya dərəcəsinin antibiotikin başlanğıc qatılığından asılılıq əyriləri

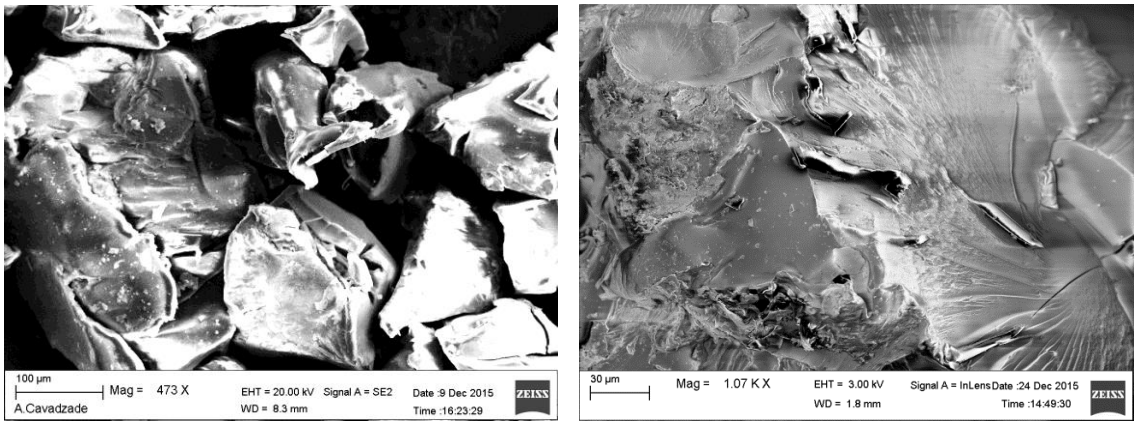
C, mg/L×0,1	Sorbsiya dərəcəsi, %	Sorbsiya tutumu, mg/gr
0,1	86	3
0,2	85	5
0,3	65	6

0,5	88	14
1	51	16
2	27	17
3	18	21
5	13	22

Göründüyü kimi DOK-nin qatılığını 0.01 mq/l-dən 0.5 mq/l-ə qədər artırdıqda sorbsiya dərəcəsi uyğun olaraq 86%-dən 14%-ə qədər azalır. Bu hidrogelin götürülən miqdarının sabit qiymətində antibiotikin qatılığının artması və tarazlıq halının yaranması ilə əlaqədardır. Məlumdur ki, gel, tərkibindəki funksional qrupların ekvivalent miqdarına uyğun DOK absorbsiya edəcək və antibiotikin qatılığının hansı qiymətində sorbsiya tarazlığı yaranacaqsa bu həmin tikilmə dərəcəsi də hidrogel üçün optimal sayılır. Eyni zamanda sorbsiya tarazlığı gelin məsamələrinə absorbsiya olunan DOK-nin miqdarı ilə məhlulda qalan miqdarı arasında yaranan tarazlıq sabitinin qiyməti də bu prosesə təsir edir. Müəyyən olunmuşdur ki, DOK-nin 0.05 mq/l qatılıq qiymətində sorbsiya dərəcəsi maksimum olub 88%-ə bərabərdir. Məhlulda DOK-nin qatılığı artdıqca gelin tərkibində funksional qruplar sorbsiyanın daha artıq baş verməsinə kifayət etmədiyindən DOK-nin qatılığının sonrakı artımlarında sorbsiya tutumunun qiyməti də sabitləşir [34,35]. Qatılığın 0.02 mq/l qiymətindən sonra həm sorbsiya tutumu, həm də sorbsiya dərəcəsi sabitləşir. Qatılığın 0.3-0.5 mq/l qiymətində sorbsiya tutumunun 20-21 mq/qr olmasına baxmayaraq sorbsiya dərəcəsi 15-18% təşkil edir. Bu baxımdan 10%MBAA ilə tikilmiş 0.05 qr PAT əsaslı gel DOK ilə 293 K-də 24 saat müddətində 0.05-0.1 mq/l qatılıqlı başlanğıc məhlulları sorbsiya üçün optimal və stabil qəbul edilə bilər.

Polimerin 10 % nisbətində MBAA ilə tikilmiş PAT əsaslı hidrogel və onun doksorubisinlə kom-ponentinin quruluşu SEM spektroskopiya üsulu ilə öyrənilmişdir. (Şəkil 3).

Şəkil 3. 10 % nisbətində tikilmiş PAT (*a*) və DOK əlavə etdikdən sonra PAT (*b*)



a *b*

PAT-DOK komponentinin quruluşunda tikilməmiş polimerdə olan məsamələr görünmür və sanki polimerdə parçalanmış hissələr sıxılıb böyüyür. Eyni zamanda ölçüləri 1,2 mikrondan 2,2 mikrona qədər hissəciklər müşahidə olunur və PAT-DOK strukturunda sınmalar, kələ-kötürlük əmələ gəlir.

Nəticə

Orta molekul kütləsi 230 kDa olan PAT-nun 5÷20 % (kütlə) nisbətində MBAA-lə ultrabənövşəyi şüa iştirakında tikilməsindən suda, pH bufer məhlullarında şişə bilən hidrogellər sintez olunmuşdur. Alınmış hidrogellərin quruluşları fiziki tədqiqat üsulları ilə öyrənilmiş və göstəril-

mişdir ki, alınan hidrogel doksorubisin antibiotikini 0.05-0.1 mq/l qatılıq həddində pH=8-də maksimum sorbsiya edir. Otaq temperaturunda 24 saat statik şəraitdə DOK-nin sorbsiya tutumu 18-21 mq/qr təşkil edr.Tərkibində 2% (1 qr) DOK saxlayan kompozitlərdən tibbdə, biotexnologiyda qeyd olunan antibiotikin daşınmasında, uzun müddətli təsirə malik effektiv preparat kimi istifadə etmək olar [36].

ƏDƏBİYYAT SİYAHISI

1. K. Shimizu, H. Fujita, E. Nagamori.*Oxygen plasma-treated thermo responsive polymer surfaces for cell sheet engineering*,**Biotechnol. Bioeng**,No.106, p.303-310,2010
2. B.R. Twaites, C.D.H. Alarcon, M. Lavigne, A. Saulnier, S.S. Pennadam, D. Cunliffe, D.C. Gorecki. C. Alexander.*Thermoresponsive polymers as gene delivery vectors: Cellviability, DNA transport and transfection studie*,**J. Control. Release**,No.108, p.472-483, 2005
3. K.B. Doorty, T.A. Golubeva, A.V. Gorelov, Y.A. Rochev, L.T. Allen, K.A. Dawson, W.M. Gallagher, A.K. Keenan.*Poly(N-isopropylacrylamide) co-polymer films as potential vehicles for delivery of an antimitotic agent to vascular smooth muscle cells*,**Cardiovasc. Pathol,**No.12, p.105-110, 2003
4. R.A. Stile,K.E. Healy.*Thermo-responsive peptide-modified hydrogels for tissue regeneration*,**Biomacromolecules**,No.2, p.185-194, 2001
5. A.W. Mark and K.G. Theoni.*Thermoresponsive Polymers for Biomedical Applications*,**Polymers,**No.3, p.1215-1242, 2011
6. K. Kamath, K. Park.*Biodegradable hydrogels in drug delivery*,**Adv. Drug Deliv. Rev,**No.11, p.59–84, 1993
7. K. Park, W.S.W. Shalaby, H. Park.*Biodegradable hydrogels for drug deliver.* Technomic Publishing Co, **Lancaster,** 1993
8. Y. Qiu, K. Park.*Environment-sensitive hydrogels for drug delivery*,**Advanced Drug Delivery Reviews,**No.53, p.321–339,2001
9. J. Jagur-Grodzinski.*Polymeric gels and hydrogels for biomedical and pharmaceutical applications*, **Polymers for Advanced Technologies**,Vol.1. No.121, p.27-47, 2010
10. K. Pal, A.K. Banthia and D.K. Majumda.*Polymeric hydrogels: characterization and biomedical applications – A mini review*,**Designed Monomers and Polymers,**Vol. 3, No.12,p.197-220, 2009
11. A.S. Hoffman.*Hydrogels for biomedical applications*,**Advanced Drug Delivery Reviews,**Vol.1, No.54, p.3-12, 2002
12. S.I. Stojanović, L. Nikolić, V. Nikolić, S. Petrović, M. Stanković, I.M. Ranisavljević.*Stimuli-sensitive hydrogels for pharmaceutical and medical applications*,**Physics, Chemistry and Technology,**Vol.9, No.1, p.37 – 56, 2011
13. R. López-Cebral, P. Paolicelli, V. Romero-Caamaño, B. Seijo, M.A. Casadei, A. Sanchez.*Spermidine-cross-linked hydrogels as novel potential platforms for pharmaceutical applications*,**J. Pharm. Sci.**, Vol.8. No.102, p.2632-43,2013
14. A.S. Hoffman.*Hydrogels for biomedical applications*,**Adv. Drug Deliver. Rev.,** Vol.1, No.43, p.3–12,2002
15. H. Vihola, A. Laukkanen, L. Valtola, H. Tenhu, J. Hirvonen.*Cytotoxicity of thermosensitive polymers poly (N-isopropylacrylamide), poly(N-vinylcaprolactam) and amphiphilically modified poly (N-vinylcaprolactam)*,**Biomaterials**, Vol.16, No.26, p.3055–3064,2005
16. T. Hussain, M. Ansari, N.M. Ranjha, I.U. Khan, Y. Shahzad.*Chemically cross-linked poly(acrylic-co-vinylsulfonic) acid hydrogel for the delivery of isosorbidemononitrate*,**Scientific World Journal,**No.23, p.340-737,2013
17. E.S. Abdel-Halim, S.S. Al-Deyab, *Hydrogel from crosslinked polyacrylamide/guar gum graft copolymer for sorption of hexavalent chromium ion*,**Carbohydrate Polymers**, Vol.86, No.3,p.1306–1312,2011
18. K.T. Nguyen, J.L. West.*Photopolymerizable hydrogels for tissue engineering applications*,**Biomaterial**,No.23, p.4307- 4314,2002
19. Z. Mohamadnia, M.J. Zohuriaan-Mehr, K. Kabiri, A. Jamshidi, H. Mobedi.*pH-sensitive IPN hydrogel beads of carrageenan-alginate for controlled drug delivery*,**J.Bioact.Compat.Polym.,**No.22, p.342-356,2007
20. M. Liu, H. Su, T. Tan.*Synthesis and properties of thermo and pH-sensitive poly(N-isopropylacrylamide) /polyaspartic acid IPN hydrogels*,**Carbohydr.Polym**., No.87, p.2425-2431, 2012

21. S. Lu, M. Liu, B. Ni, C. Gao.*A novel pH- and thermo-sensitive PVP/CMC semi-IPN hydrogel: Swelling, phase behavior, and drug release study,***J.Polym. Sci. Part B: Polym Phys.**, No. 48, p.1749-1756, 2010
22. Y.Z. Wang, F. He, and R.X. Zhuo. *Synthesis and Characterization of Amphiphilic Block Copolymer Containing PVP and Poly(5-benzyloxytrimethylene carbonate),***Chinese Chemical Letters**,Vol.2, No.17, p.239-242, 2006
23. V.V. Korshak, M.I. Shitilman. *Polymers in processe immobilization and modification of nature compounds.***Book**, Moscow, 1984
24. S. Aryal, M. Prabaharan, S. Pilla, S. Gong.*Biodegradable and biocompatible multi-arm star amphilic block copolymer as a carrier for hydrophobic drug delivery,***Int. J. Biol. Macromol.,**Vol.44, p.346-352, 2009
25. C. Cuvier, T.L. Roblot, J.M. Millot, et al. *Doxorubicin-loaded nanospheres by pass tumor cell multidrug resistance,* **Biochem.Pharmacol.**Vol.4, No.3, p.509-517, 1992
26. J. Chen, J. Ouyang, J. Kong, W. Zhong, M.M. Xing.*Photo-cross-linked and pH-sensitive biodegradable micelles for doxorubicin delivery,***ACS Appl. Mater. Interfaces.,** Vol.8, No.5, p.3108–3117, 2013
27. S. Saman, B. Aboulfazl, D. Reza, A.F. Mohammad.*Antibiotic release process from hydrogel nano zeolite composites,***Middle-East Journal of Scientific Research**,Vol.12,No.3, p.392-396, 2012
28. А.А. Ханнанов, О.В. Бондарь, А.В. Сурнова, М.П. Кутырева etc. *Совместныеагрегатыдоксорубицинасмодифицированнымиполиэфирополиолами*, **Студенческийнаучныйжурнал,**Т.1, с.73-78, 2013 (A.A.Khannanov, O.V. Bondar, A.V. Surnova, M.P. Kutireva. *Sovmestnieagregatidoxorubicina s modifisirovannimipoliefiropoliolami,***Studencheskiynauchniyjurnal,** Vol,1, p.73-78.)
29. И.В. Полякова, А.Ю. Тощевикова, etc. *Динамика сорбции антибактериального антибиотика эромомицинанакарбоксильном катионите*, **Структура и динамика молекулярных систем,** No.2, с.173-175, 2003 (I.V.Polyakova, A.Y. Toshevikova. *DinamicaSorbsiiantibacterialnogo antibiotic eromomicinanacarboksilnomcationite,***Structura I dinamicamoleculyarnix system,**No.2, p.173-175, 2003*)*
30. A. Reem Al-Bayati. *Adsorption – Desorption of Trimethoprim Antibiotic Drug from Aqueous Solution by Two Different Natural Occurring Adsorbents*, **International Journal of Chemistry**, Vol.3, No. 3, p.21-30,2011
31. J.H. Beijnen, G. Wiese, W.J. Under-berg. *Aspects of the chemical stability of doxorubicin and seven other anthracyclines in acidic solution,* **Pharm.Weekbl. Sci.,** Vol. 21, No.7, p.109-116, 1985
32. W,bShaoling, Z. Xindong, L. Yanhui etc.*Adsorption of doxorubicin hydrochloride onto grapheme oxide:equilibrium, kinetic and thermodynamic studies,***Materials**,Vol.6, p.2026-2042, 2013
33. C.J. Lee, J.S. Kang, M.S. Kim, K.P. Lee, and M.S. Lee. *The Study of Doxorubicin and its Complex with DNA by SERS and UV-resonance Raman Spectroscopy*, **Bull. of the Korean Chemical Society.**, Vol.8, No.25, p.1211-1216, 2004
34. L.I. Valuev, T.A. Valueva, N.A. Plate.*Polymer system for controller separation biological active compounds,***Uspexibiologicheskayakhimiya,**No.43, p.307-328,2003
35. K. Petrusevska, M.A. Kuznetsov, K. Gedicke, V. Meshko,S.M. Staroverov.*A Seidel-Morgenstern Chromatographic enantioseparation of amino acids using a new chiral stationary phase based on a macrocyclicglycopeptide antibiotic,***J, Sep.Sei.,** Vol.29, p.1447- 1457, 2006
36. Sh.Z. Tapdigov, S.M. Mammadova, N.A. Zeynalov.*Spectroscopic Investigated Interaction between Silver Nanocomposites Based of Poly-N-Vinylpyrrolidone and Doxorubicin for Drug Delivering,***J.Chemistry&Chemical Engineering,** No.8, p.800-804, 2014

JOURNAL OF BAKU ENGINEERING UNIVERSITY - CHEMISTRY AND BIOLOGY
2017. Volume 1, Number 1 Pages 44-50

UOT 547.425:547.464:547.569

FENOLUN КУ-23 KATALİZATORUNUN İŞTİRAKINDA PİROLİZ PROSESİNİN C_4- FRAKSİYASININ DİMERLƏŞMƏ MƏHSULLARI İLƏ ALKİLLƏŞMƏ REAKSİYALARI

V.H. MİRZƏYEV

Azərbaycan MEA Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu

Bakı / AZƏRBAYCAN

Turall110@mail.ru

XÜLASƏ

Fenolun КУ-23 katalizatoru iştirakında aşağı oktanlı benzinlərin pirolizi prosesində alınan divinilsizləşdirilmiş C_4-fraksiyasının dimerləşmə məhsulları ilə alkilləşmə reaksiyaları tədqiq olunmuşdur.Alkilləşmə reaksiyaları fasiləsiz işləyən mini qurğuda həyata keçirilmişdir. Alkilləşmə reaksiyası nəticəsində məqsədli məh-sulun çıxımına və seçiciliyinə tempera-turun, ilkin komponentlərin mol nisbətlərinin və həcmi sürətin təsiri araş-dırılmışdır. Tədqiqat nəticə-sində müəyyən edilmişdir ki, fenolun fasiləsiz işləyən mini qurğuda piroliz prosesinin C_4-fraksiyasının dimerləşmə məhsulları ilə КУ-23 katalizatoru iştirakında alkilləşmə reaksiyasının aşağıda göstə-rilən şəraitində: temperatur 120°C, fenolun fraksiyaya 1:2 mol nisbətin-də, həcmi sürətin 0.5 saat qiymətində məq-sədli məhsulun çıxımı götürülən fenola görə 67.4%, seçicilik isə məqsədli məhsula görə 95.6% olur. Sintez olun-muş para-alkilfenolun formaldehid və anilinlə(2,6-diizopropilanilinlə) aminometilləşmə reaksiyaları aparılaraq Mannix əsasları alınmışdır. Alınmış 2-hidroksi-5-alkil-benzilfenilaminlər dizel yanacağında antioksidant kimi yoxlanılmışdır. Sınaqlar nəticəsində məlum antioksidantlardan fərqli təqdim olunan benzilfenilaminlərin dizel yanacağına əlavə olunduqda oksidləşmədən sonra çöküntü əmələ qəlmədiyi müəyyən edilmişdir.

Açar sözlər: fenol, C_4-fraksiyasının dimerləşmə məhsulları, alkilləşmə, çıxım, seç-icilik, n-alkilfenol, formaldehid, anilin, aminometilləşmə, Mannix əsasları, antioksidant

РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ ФЕНОЛА С ПРОДУКТАМИ ДИМЕРИЗАЦИИ C_4-ФРАКЦИИ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА КУ-23

РЕЗЮМЕ

Были исследованы реакции алкилирования фенола в присутствии катализатора КУ-23 с продук-тами димеризации C_4-фракции (после выделения дивинила), полученного в процессе пиролиза низкоок-тановых бензинов. Реакции алкилирования осуществлялись в непрерывно действующей мини установке. В результате реакции алкилирования было выявлено действие температуры, мольного соотношения пер-вичных компонентов и объемной скорости на выход и селективность целевого продукта. В результате ис-следования было установлено, что при ниже следующих условиях реакции алкилирования фенола с про-дуктами димеризации процесса пиролиза C_4-фракции в непрерывно действующей мини установке в при-сутствии катализатора КУ-23: температуры 120°C, соотношении фенола к фракции 1:2 моль, объемной скорости 0.5 часов выход целевого продукта по отношению к взятому фенолу составляет 67.4%, а селектив-ность по це-левому продукту 95.6%. В результате проведения реакций аминометилирования синтезирован- ного пара-алкилфенола с формальдегидом и анилином (2.6-диизопропиланилин) были получены основа-ния Манниха. Полученные 2-гидрокси-5-алкилбензилфениламины прошли испытание как антиоксиданты в дизельном топливе. В результате испытаний было выявлено, что в отличие от известных антиоксидантов при добавле-нии этих бензилфениламинов в дизельное топливо после окисления не образуется осадок.

Ключевые слова: фенол, продукты димеризации C_4-фракции, алкилирование, выход, селектив-ность, п-алкилфенол, формальдегид, анилин, аминометилирование, основания Манниха, антиоксидант.

THE ALKYLATION REACTION OF PHENOL WITH DIMER PRODUCTS OF FRACTION OF PYROLYSIS PROCESS IN THE PRESENCE OF КУ-23 CATALYST

ABSTRACT

It was investigated that the alkylation reaction of phenol with the dimer products without divinyl of fraction of pyrolysis process of low-octane petrol in the presence of КУ-23 catalyst. The alkylation reactions were accomplished by using continuous small devices.The effect of temperature, mol ratio of reactants and space velocity to the yield

and selectivity of desired products in the alkylation reactions was studied. According to researches, it was determined that, the alkylation reaction of phenol with the dimer products of C_4 fraction of pyrolysis process in the presence of КУ-23 in catalyst continuous small devices in the given below conditions: temperature 120°C, the mole ratio phenol to fraction 1:2, space velocity 0,5 hour ,the percentage *yield* of desired products on phenol was 67.4%, selec tivity on desired product was 95.6% . Mannich base was produced from the aminomethylation reaction of the synthesized para-alkylphenol with formaldehyde and aniline (2,6-disiopropylaniline). The obtained 2-hydroxy-5-alkyl-benzylphenilamines were tested as antioxidant additives to diesel fuel . As the results of tests, unlike known antioxidants, it was identified that there was no precipitates formation after oxidation when benzylphenylamines were added to diesel fuel .

Keywords: phenol, dimerization products of C_4-fraction, alkylation, yield, selectivity, n-alkylphenol, formaldehyde, aniline, aminomethylation, Mannich bases, antioxidant.

Giriş

Polimer materiallara, yağlara və yanacaqlara əlavə olunan antioksidantlar, aşqarlar, stabilizatorlar və s. kimyəvi əlavələr içərisində alkilfenollar əsasında alınmış kimyəvi birləş-mələr xüsusi yer tutur. Onlar poliolefinlərin rəngini dəyişmir, yüksək temperatura davam-lıdırlar, yağlarda və yanacaqlarda yaxşı həll olurlar.

Təsadüfi deyil ki, hazırda sənayedə istifadə olunan kimyəvi əlavələrin 70-75%-i alkil-fenollar əsasında alınır [1-7].

İstifadə olunan alkilfenolların əksəriyyəti fenolun polimerdistillat ilə alkilləşməsin-dən alınır. Son vaxtlar polimerdistillatın istifadəsi başqa səmtə yönəldiyindən (polimerdis-tillat destruksiyaya uğradılaraq benzinə komponent kimi istifad olunur) fenolun alkilləşmə reak-siyaları sahəsində alkilləşdirici agent qıtlığı yaranmışdır.

Təqdim olunan məqalədə fenolun КУ-23 katalizatoru iştirakında aşağı oktanlı ben-zinlərin pirolizi prosesində alınan divinilsizləşdirilmiş C_4-fraksiyasının dimerləşmə məhsul-larının 105-190°C farksiyası (İDMF) ilə alkilləşmə reaksiyalarının tədqiqindən, alınmış para-alkil (C_{8-12})-fenolun formaldehid və anilinlə (2,6-diizopropilanilinlə) qarşılıqlı təsirindən Mannix əsaslarının alınıb dizel yanacağında antioksi-dant kimi sınaqdan çıxarılmasından bəhs edilir.

Təcrübi hissə

Təcrübələrin aparılması üçün ilkin xammal kimi fenoldan, İDMF-dan, anilindən, 2,6-diizopropilanilindən, formaldehiddən istifadə edilmişdir.

Fenol və anilin istifadən qabaq qovularaq istifadə olunmuşdur.

Fenol ilə alkilləşdirici agent kimi aşağı oktanlı benzinin pirolizi prosesində alınan divinilsizləş-dirilmiş C_4-fraksiyasından (BİF) istifadə edilmişdir. BİF-nın seolit katalizatoru üzərində dimerləşməsindən 40.5% izobutilenin oliqomerləri alınır.

İlkin xammalda izobutilenin dimerinin və trimerinin qatılığını artırmaq məqsədilə alkilləşmə reaksiyaları üçün izobutilenın oliqomerlərinin 105-190°C fraksiyasından istifadə edilmişdir.

BİF-nın dimerləşmə məhsullarının və İDMF-nın karbohidrogen tərkibləri 1 saylı cədvəldə verilir.

Cədvəl 1. BİF-nın dimerləşmə məhsullarının və İDMF-nın karbohidrogen tərkibi

Karbohidrogenlər	BİF-ın dimerləşmə məhsulları,%	105-190⁰C frak.
C_5-C_7	1.07	0.68
İzo-oktan	0.15	0.54
Diizobutilen	38.78	51.35
Diizobutilenin izomeri	21.09	27.60
Trimerlər	32.76	19.83
Tetramerlər və yuxarı	6.17	–

1 saylı cədvəldən görünür ki, BİF-nın dimerləşmə məhsullarının 105-190°C fraksiya-sının karbohidrogen tərkibində 51.32%-ə qədər diizobutilen var; deməli fenolun İDMF ilə alkilləşmə reaksiyasının əsas məhsulu para-üçlüoktilfenol olacaqdır.

İDMF-nın fiziki-kimyəvi göstəriciləri: qayn.temp. 105-190°C; n_D^{20} 1.4473; ϱ_4^{20} 0.8167-mol.k.120.

Alkilləşmə reaksiyası üçün katalizator kimi kationit KУ-23 (DÜST 20298-74) istifadə olunmuşdur.

KУ-23 (modifikasiya 10/60) tərkibində 55–70%-dək su saxlayır, 170°C-dək termiki sta-bildir. Ona görə KУ-23 istifadədən qabaq sudan azad olmaq üçün 110°C-dək qızdırılır. İş prosesində temperaturun təsiri ilə katalizatordan sulfoqrupun ayrılması və onun üzərinə qətranabənzər məddələrin toplanması nəticəsində katalizatorun fəallığı aşağı düşür. KУ-2 katalizatorundan fərqli olaraq KУ-23 katalizatoru 2-4%-li xlorid turşusu ilə regenerasiya olunur və yenidən istifadə olunur.

Fenolun İDMF ilə alkilləşmə reaksiyaları fasiləsiz işləyən mini qurğuda həyata keçirilmişdir.

Fenol və İDMF müxtəlif tutumlardan hesablanmış miqdarda qarışdırıcıya verilir. Fenolun tutumunda temperatur 45°C saxlanılır. Fenol və İDMF qarışığı qarışdırıldıqdan sonra reaktorun aşağı hissəsinə verilir. Komponentlər qarışığı katalizatorun üzərindən keçərək reaktorun yuxarı hissəsindən çıxır, soyuducuda soyudulur və alkilat üçün ayrılmış tutumda yığılır; oradan rektifikasiyaya göndərilir.

Rektifikasiya nəticəsində ilk öncə reaksiyaya girməyən İDMF və fenol (200°C-dək), sonra isə aşağı təzyiqdə (5 mm.c.st.) məqsədli məhsul və digər alkilləşmə məhsulları ayrılır. Alınmış məhsulların fiziki-kimyəvi xassələri, kimyəvi quruluşları və tərkibləri təyin edilir.

Reaksiya və rektifıkasiya məhsullarının xromatoqrafik analizi LXM-72 xromatoq-rafında həyata keçirilmişdir. Kalonun uzunluğu 2 m, bərk daşıyıcı kimi turşu ilə yuyulub dimetilxlorsilanla silanlaşdırılmış 0.2±0.25 mm ölçüdə xromaton N-AW-DMC, hərəkətsiz faza kimi 5%-li SE-30 metilsiloksan elastomeri götürülmüşdür. Kalonun ilkin temperaturu 50°C, son temperaturu 280°C, proqramlaşmanın sürəti 10°C/dəq, helium qazının sürəti 50 ml/dəq, buxarlandırıcının temperaturu 250°C, detektorun temperaturu 300°C, diaqram len-tinin sürəti 60 mm/saat.

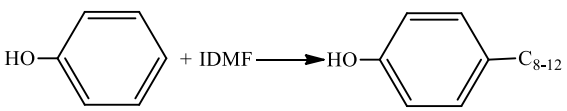
Hər iki halda-ilkin və son məhsulların tərkiblərinin %-lə miqdarının hesablanması uçün ümumi piklərin sahələrinin cəminin 100% qəbulu əsas götürülmüşdür.

Sintez olunmuş məhsulların sıxlığı piknometrik üsulla, şüasındırma əmsalları «ИРФ-22» (Rusiya) refraktometrik üsulla təyin edilmişdir.

Reaksiya məhsullarının spektrləri Almaniyanın "BRUKER" firmasının ALPHA İQ-Furye spektrometrində Se/Zn kristalı üzərində, dalğa ədədi 600-4000sm^{-1} diapazonunda çəkilmişdir. H'MR spektrləri "Bruker" firmasının (Almaniya) Furye spektrometrində 300.18 MHs iş tezliyində, otaq temperaturunda deyteriumlaşmış benzol məhlulunda çəkilmişdir. Siqnalların (m.h.) kimyəvi sürüşmələri tetrametilsilana nisbətən götürülmüşdür. Müxtəlif struktur fraqmentlərin protonla-rının nisbi tərkibləri spektrlərin müvafiq zolaqlarındakı piklərin sahələrini inteqrallaşdırmaqla təyin edilir.

Nəticələrin müzakirəsi

Fenolun İDMF ilə KУ-23 katalizatoru iştirakında alkilləşmə reaksiyası aşağıdakı sxem üzrə gedir.



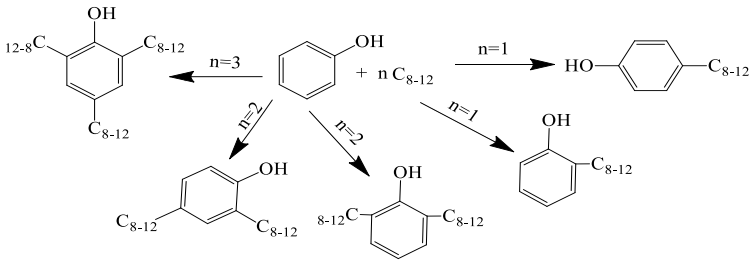
Para-alkilfenolun alınmasının səmərəli şəraitini tapmaq üçün reaksiyanın tempe-raturunun, ilkin komponentlərin mol nisbətlərinin və həcmi sürətinin məqsədli məhsulun çıxımı və seçiciliyinə təsiri araşdırılmışdır.

Alkilləmə reaksiyasının temperaturu 80-dən 140°C-dək, fenolun İDMF-na mol nisbəti 1:1-dən 1:4-dək, həcmi sürət 0.2-1.0 saat^{-1} hədlərində tədqiq olunmuşdur.

Fenolun КУ-23 katalizatoru iştirakında İDMF ilə fasiləsiz işləyən qurğuda alkilləşmə reaksiyalarının nəticələri 2 saylı cədvəldə verilir.

Cədvəl 2-dən görünür ki, reaksiyanın temperaturunun 80-dən 120°C-dək artırılması ilə çıxım 45.7-dən 67.4%-dək (götürülən fenola görə), reaksiyanın seçiciliyi isə məqsədli məh-sula görə 92.6-95.6% həddində dəyişir. Temperaturun 130-140°C-dək artırılması ilə məqsədli məhsulun müvafiq olaraq çıxımı 63.2-58.5%, seçicilik isə 82.3-89.7% hədlərində olur.

Cədvəlin göstəricilərindən məlum olur ki, reaktora verilən komponentlər qarışığında fenolun İDMF-na mol nisbətinin 1:2 götürülməsi daha məqsədəuyğundur. Belə ki, bu zaman məqsədli məhsulun çıxımı 67.4%, seçicilik isə 95.6% olur. İlkin komponentlər qarışığında fenolun və ya İDMF-nın qatılığının artırıl azalması ilə məqsədli məhsulun çıxımında və reak-siyanın seçiciliyində elə bir ciddi nəticəyə nail olmaq olmur. İDMF-nın qatlığının 3-4 dəfə artırmaqla məqsədli məhsulun çıxımı 2-2.5% artmış olur. Lakin bu bu texnoloji, istərsə də iqtisadi baxımdan sərfəli deyil. Bu zaman seçiciliyin xeyli aşağı düşməsi müşahidə olunur; bu alkilləşmə reaksiyası nəticəsində 2-mono, 2,4-, 2,6-di və 2,4,6-üç-əvəzlənmiş alkilfenolla-rın alınması ilə izah olunur:



İlkin komponentlər qarışığının katalizator ilə görüşmə müddətinin məqsədli məhsu-lun çıxımına və reaksiyanın seçiciliyinə təsiri də önəmlidir. 2 saylı cədvəldən görünür ki, həcmi sürətin 0.5 saat^{-1} qiymətində məqsədli məhsulun çıxımı 67.4%, seçicilik isə 95.6% olur. Həcmi sürətin 0.7 və 1.0 saat^{-1} qiymətlərində isə çıxım 48.0-53.7%, seçicilik isə müvafiq olaraq 94.3-96.7% olur.

Beləliklə, fenolun КУ-23 katalizatoru iştirakında İDMF ilə fasiləsiz işləyən mini labo-ratoriya qurğusunda alkilləşmə reaksiyası üçün səmərəli şərait tapılmışdır: temperatur 120°C, fenolun İDMF-na mol nisbəti 1:2, həcmi sürət 0.5saat^{-1}. Bu şəraitdə para-alkil(C_{8-12})-fenolun götürülən fenola görə çıxımı 67.4%, seçiciliyi isə məqsədli məhsula 95.6% təşkil edir.

Sintez olunmuş p-alkilfenolun kimyəvi quruluşu H^1NMR və İQ spektroskopik üsul-larla təyin edilmişdir.

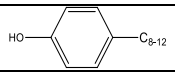
P-alkilfenolun H^1NMR spektrində sinqlet CH_3 qrupu 1.20 ppm, karbohidrogen həl-qəsinin yayılmış sinqleti 1.77 ppm, OH-qrupu və multiplet 1.4 əvəzlənmiş benzol həlqəsi 5-6 ppm zolağında müşahidə olunmuşdur.

P-alkilfenolun İQ spektrində aşağıdakı zolaqlar müşahidə olunmuşdur: 1505, 1592-1610sm^{-1} (benzol həlqəsi), 3010, 3030 sm^{-1} CH_2=valent sürüşməsi), 825 sm^{-1} (CH_2=deformasiya sürüşməsi);

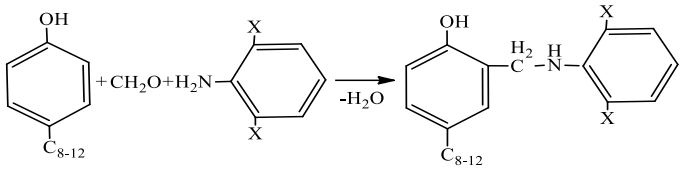
OH-qrupu 1240sm^{-1} və 3100-3500sm^{-1} zolaqlarında müşahidə olunur. Hem-əvəzolun-muş üçlü karbonun varlığı C-H valent sürüşmələri 2920-2845 sm^{-1} zolaqlarında, eyni zaman-da δ_{CH2} xarakterizə edən 1108, 1345 sm^{-1} zolaqlarında müşahidə olunur. Metil qrupları 1370 və 1460 sm^{-1} deformasiya sürüşmələri ilə xarakterizə olunur.

Para-alkil(C_{8-12})-fenolun fiziki-kimyəvi xassələri və tərkibi 3 saylı cədvəldə verilir.

Cədvəl 3. Para-alkil(C_{8-12})-fenolun fiziki-kimyəvi xassələri və element tərkibi

Struktur formulası	$T_{qayn.}$°C/ 5 mm c.st.	n_D^{20}	ϱ_4^{20}	Mol. kütlə	Element tərkibi, %			
					Hesabl.		Tapılıb	
					C	H	C	H
	140-160	1.5445	1.0040	280	83.2	8.9	83.9	9.4

Növbəti mərhələdə para-alkil(C_{8-12})-fenolun formalin və anilinlərlə aminometilləşmə reaksiyaları həyata keçirilmişdir.



harada X= -H; -C_3H_7

İlkin xammal kimi para-alkil(C_{8-12})-fenol, anilin və 2,6-diizopropilanilindən istifadə olunmuşdur.

Anilin və 2,6-diizopropilanilin kimyəvi təmiz istifadə olunmuş və aşağıdakı fiziki-kimyəvi xassələrə malikdir:

Aninlin-$T_{qayn.}$=184°C; n_D^{20}1.5863; ϱ_4^{20} 0.0217; m.k.93

2,6-diizopropilanilin-$T_{qayn.}$= 257°C; n_D^{20}1.6863; ϱ_4^{20} 1.1072; m.k.117

2-Hidroksi-5-alkilbenzilfenilaminlər para-alkil(C_{8-12})-fenolun formaldehid və anilin-lərlə 1:2:2 nisbətlərdə qarşılıqlı təsirindən alınmışdır. Qarışdırıcı və termometr ilə təchiz olunmuş üçboğazlı kolbaya hesablanmış miqdarda p-alkilfenol, anilin və benzol doldurulub qızdırılır. Reaksiya qarışığının 30°C temperaturunda üzərinə 1 saat müddətində damla-damla 30%-li formal dehidin məhlulu əlavə olunur. Sonra reaksiyanın temperaturu 80°C qal-dırılır və qarışdırma 2 saat davam etdirilir.

Reaksiyanın sonunda qarışıq reaksiyaya girməyən formaldehiddən azad olmaq üçün su ilə yuyulur. Amin birləşməsinin alkilfenoldan təmizlənməsi üçün o turş duzuna keçirilir. Sonra aminin turş duzunun sulu məhlulu qatı NH_4OH məhlulu ilə işlənilir və sərbəst amin birləşməsi ayrılır. Alınmış amin sudan benzol ilə ekstraksiya vasitəsilə ayrılır. Benzoldan təmizləndikdən sonra qalıq aşağı təzyiqdə rektifikasiyaya olunur, alınmış 2-hidrooksi-5-alkil-benzilfenilaminlərin fiziki kimyəvi xassələri və kimyəvi quruluşları təyin olunur.

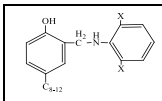
Nümunə üçün 4 saylı cədvəldə 2-hidroksi-5-alkilbenzilfenilaminin İQ-spektroskopik tədqiqinin nəticələri verilir.

Cədvəl 4. 2-Hidroksi-5-alkilbenzilfenilaminin İQ-spektroskopik tədqiqinin nəticələri

Udulma zolağı, sm^{-1}	**Funksional qruplar**
720	CH_2 qrupunun C-H rabitəsinin deformasiya sürüşməsi
825	benzol həlqəsinin 1,2,4 əvəzlənməsi
1015, 1110, 3270	OH qrupunun O-H rabitəsinin valent sürüşməsi
1180, 1240	C(O)C qrupunun C-H rabitəsinin deformasiya sürüşməsi
1455, 1370, 2860, 2920, 2945	CH_3 və CH_2 qruplarının C-H rabitəsinin deformasiya valent sürüşmələri
1510	benzol həlqəsi
1596, 1610	C=C rabitəsi
3025	-C=C-
1735	C=O qrupu

5 saylı cədvəldə 2-hidroksi-5-alkil(C_{8-12})- benzilfenilaminlərin fiziki-kimyəvi xassələri verilir.

Cədvəl 5. 2-hidroksi-5-alkil(C_{8-12})- benzilfenilaminlərin fiziki-kimyəvi xassələri

	**$T_{qayn.}$°C/ 5 mm c.st.**	**n_D^{20}**	**ϱ_4^{40}**	**Mol. kütlə**	**Element tərkibi, %**			
					Hesabl.		**Tapılıb**	
					C	H	C	H
X=-H	188-192	1.5675	0.9467	386	71.5	7.5	71.2	7.3
X=-C_3H_7	208-212	1.6547	0.9865	470	74.0	8.7	73.6	8.4

Sintez etdiyimiz 2-hidroksi-5-alkilbenzilfenilaminlər dizel yanacağında DÜST 305-82 uyğun olaraq antioksidant kimi sınaqdan çlxarılmışdır. Sınaqlar 120°C temperaturda, 4 saat müddətində yanacaq nümunələrinin oksidləşməsi prosesində aparılmışdır. Sınağın həyata keçirilməsi üçün dizel yanacağından istifadə olunmuşdur. Dizel yanacağına məlum və təklif etdiyimiz antioksidantların 0,003% miqdarı əlavə olunaraq nümunələr hazırlanmışdır. Sonra ilkin dizel yanacağının və antioksidantlar əlavə olunmuş nümunələrin oksidləşməsindən sonra əmələ gələn çöküntünün miqdarı təyin edilmişdir.

Sınaqlar nəticəsində məlum olmuşdur ki, 2-hidroksi-5-alkilbenzilfenilaminlərin dizel yanacağında antioksidant kimi 120°C temperaturda, 4 saat müddətində sınağı zaman məlum antioksidantlardan fərqli çöküntü əmələ gəlmir. Dizel yanacaqlarına antioksidant kimi ən geniş istifadə olunan ionol əlavə olunduqda isə oksidləşmədən sonra əmələ gələn çöküntü-nün miqdarı 1,0 mq/100 sm^3 olur.

Nəticələr

1. Fenolun КУ-23 katalizatoru iştirakında İDMF ilə fasiləsiz işləyən mini qurğuda alkilləşmə reaksiyaları tədqiq olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, reaksiyanın optimal şəraitində-120°C temperaturda, fenolun İDMF-ə 1:2 mol nisbətində, həcmi sürətin 0.5 $saat^{-1}$ qiymətində para-alkil(C_{8-12})-fenolun çıxımı götürülən fenola görə 67.4%, reaksiyanın seçiciliyi isə məqsədli məhsula görə 95.6% olur.
2. Para-alkil(C_{8-12})-fenolun formaldehid və anilinlə (2,6-diizopropilanilinlə) 80°C temperaturda, 2 saat müddətində aminometil-ləşmə reaksiyaları aparılaraq 2-hidroksi-5-alkil-benzilfenilaminlər alınmışdır və dizel yanacağında antioksidant kimi sınaqdan çıxarılmışdır.

ƏDƏBİYYAT

1. Расулов Ч.К., Азизов А.Г., Мирзоев В.Г. и др. *Каталитическое арилирование и алкилирование фенола компонентами фракции 130-170°С продуктов пиролиза,* Нефте-химия, 2009, т.49, № 5, с.397-400
2. Коренев Д.К., Заворотный В.А., Келарев В.Б. *Поиск катализатора алкирования фенола олефинами*, Химия и технология топлив и масел, 2003, № 1, с. 61-63

3. Мирзоев В.Г. *Каталитическое циклоалкенилирование фенола 3-винилциклогексеном на непрерывнодействующей установке,* Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2015, т.17, № 2, с. 101-105
4. Магеррамов А.М., Байрамов М.Р., Мехтиева Г.М., Агаева М.А. *Получение аминометилированных производных аллилфенолов и исследование их антимикробных свой-ств в моторном масле*, Журн. прикл. химии. 2007, т.80, вып.4, с.681-686
5. Кабылянский Е.В., Василькевич И.М. *Новые присадки к смазкам на базе алкил-фенольных оснований Манниха*, Вопросы хим. и хим. технол., 2008, № 2, с.102-105
6. Расулов Ч.К., Азизов А.Г., Азимова Р.К., Абасов С.И. *Взаимодействие фенола циклодимерами изопрена в присутствии Цеолит-У, пропитанного ортофосфорной кислотой*, Нефтехимия. 2012, Т.52, №1, с.1-5
7. Марков А.Ф., Просенко А.Е., Шварц Я.Ш. и др. *Синтез и токсичные свой-ства водорастворимых производных аминоалкилфенолов*, Хим. фарм. журн, 2005, № 45, с.117-121

JOURNAL OF BAKU ENGINEERING UNIVERSITY - CHEMISTRY AND BIOLOGY
2017. Volume 1, Number 1 Pages 51-54

УДК 678.06

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРА ДЛЯ ПОСЛЕДУЮЩЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТА*

КЕРИМОВА ЭЛЛАДА САБИР КЫЗЫ

Диссертант кафедры «Химия высокомолекулярных соединений»
Бакинского Государственного Университета

afinabdu@rambler.ru

АННОТАЦИЯ

В данной статье показаны результаты исследований по получению фосфорсодержащего сорбента на основе бутадиен-стирольного каучука марки ДССК-2545. Модификация проводилась методом окислительного фосфорхлорировани. В качестве растворителя использовался CCl_4, а реагента использовался PCl_3. Было доказано наличие фосфор- и кислородсодержащих функциональных групп в полученном модификате. Полученный модификат можно использовать в качестве сорбента нефти, ионов металлов и микроорганизмов.

Ключевые слова: сорбент, модификация полимера.

BİR SORBENT KİMİ SONRAKİ İSTİFADƏ ÜÇÜN POLİMERLƏRİN MODİFİKASİYASI

XÜLASƏ

Bu məqalədə tərkibində fosfor olan DSSK-2545 markalı butadien-stirol kauçukunun əsasında sorbentin alınması üzrə tədqiqatların nəticələri göstərilib. Modifikasiya oksidləşdirici xlorfosforiləşmə üsul ilə aparılıb, bu nəticədə modifikatorda fosfor- və oksigen tərkibli funksional qrupların iştirakı sübuta yetirilib. Həlledici kimi CCl_4, reaktiv kimi də PCl_3 istifadə edilmişdir. Nəticədə alınan modifikatlar neftin, metal ionların və mikroorqanizmlərin sorbenti kimi istifadə edilə bilərlər.

Açar sözlər: sorbent, polimerшт modifikasiyası.

MODIFICATION OF POLYMERS FOR SUBSEQUENT USE AS A SORBENT

ANNOTATION

In this shows the results of the investigations on receive of phosphorous-containing sorbent on the basis of styrene batadiene rubber with a stamp of DSSK-2545. Modifications carried out by oxidative chlor-fosforilation conducted. The CCl_4 was used as solvent and reagent used PCl_3. It was proved the presence of phosphorus- and oxygen-containing functional groups in the resulting modifiers. The resulting modifiers can be used in an oil sorbent, metal ions and microorganisms.

Key words: sorbent modification of the polymer.

Синтетические органические сорбенты, благодаря своей доступности и производству в промышленных масштабах, находят все более широкое применение. Кроме того, они часто являются отходами производства. Открыто-ячеистая структура и высокая олеофильность этих материалов обеспечивают эффективность их использования в качестве сорбентов.

Цель настоящей работы-в лабораторных условиях провести химическую модификацию – окислительное хлорфосфорилирование промышленных образцов каучуков (в данном случае ДССК) для последующего использования в качестве сорбентов. Окислительное хлорфосфорилирование проведено в соответствии с методикой, описанной в работе [1]. Модификация каучуков указанным способом приводит к образованию объемно-пористых продуктов коричневого или темно-коричневого цвета.

В работе использовали бутадиен-стирольный каучук Марки ДССК (характеристика бутадиен-стирольного каучука указана в табл.1.), фосфор треххлористый, кислород (осу-

шали, пропусканием через концентрированную серную кислоту), четыреххлористый углерод (использовали без дополнительной очистки (х.ч.). ИК-спектр показывает, что полосы 795-760 $см^{-1}$ отвечают связанным с углеродом атомам хлора (рис.1).

Рис.1. ИК-спектр четыреххлористого углерода – CCl_4.

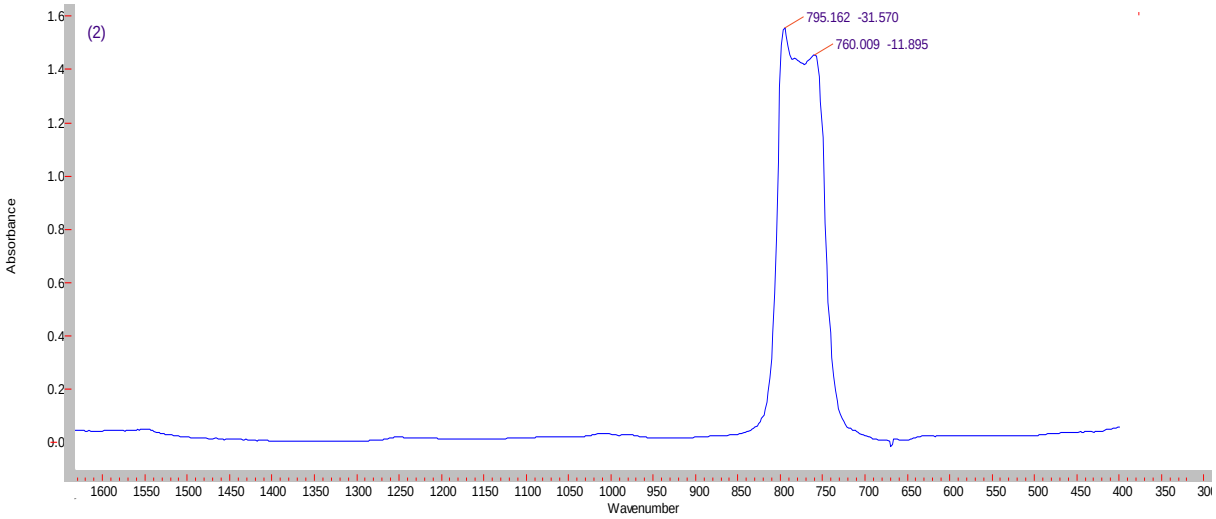


Таблица 1

Наименование показателей	**Значение показателя**	
	1 группа	**2 группа**
Вязкость по Муни, МБ 1+4 (100ОС)	45-55	56-65
Массовая доля антиоксиданта,% ВТС-150 Или С-789 (Ал Сиб)	 1,2-1,8 0,2-0,4	 1,2-1,8 0,2-0,4
Массовая доля связанного стирола,%	23-27	23-27
Массовая доля золы, %, не более	0,3	0,3
Потери массы при сушке, %, не более	0,5	0,5
Условная прочность при растяжении, Мпа (кгс/см²), не менее	17,0 /(174)	17,0 (174)
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	360	360
Массовая доля 1,2 звеньев (на бутадиеновую часть цепи), %	45-55	45-55
Массовая доля масла,%	25-29	25-29
Условное напряжение при 300% удлинении, Мпа (кгс/см²), не менее	8,0 (82)	8,0 (82)

Для определения СОЕ было взято три навески полученного сорбента в количестве, соответствующем 0,1 г сухого продукта и 20 мл 0,1 раствора NaOH, и выдерживали 24 часа, периодически взбалтывая. Образцы оставляют на 24 часа. После этого сорбент отфильтровывали, отбирали 5 мл пипеткой фильтрат и титровали 0,1 н раствором HCl в присутствии 1 % спиртового раствора фенолфталеина. Величину статической объемной ёмкости СОЕ (мг-экв/г) рассчитывали по формуле:

$$\mathrm{COE} = \frac{(200F - 40VF1) * 0{,}004 * 1000}{40g} = \frac{20F - 4VF1}{10g}$$

где F- поправочный коэффициент 0,1 н раствора NaOH;

V - объем 0,1 н раствора HCl, израсходованного на титрование, мл;

F_1 - поправочный коэффициент 0,1 н раствора HCl;

40 - молекулярный вес NaOH;

0,004 - титр 0,1 н раствора NaOH;

g - навеска сорбента, г.

$$\text{COE} = \frac{(20 * 1{,}02 - 4 * 2{,}067 * 1) * 0{,}004 * 1000}{40 * 0{,}1} = \frac{20 * 1{,}02 - 4 * 2{,}067}{10 * 0{,}1} = 12{,}132$$

Были получены ИК-спектры поглощения растворителя (четыреххлористый углерод), бутадиен-стирольного каучука и модифицированного ДССК на ИК-спектрометре марки Varian 640 – IR в средней ИК-области 2,5 -25 микрон, волновое число 4000-400 $см^{-1}$. ИК-спектр бутадиен-стирольного каучука получен в виде тонкой пленки, нанесенной на подложку KRS-5. Толщина слоя d=10-50 микрон. ИК-спектр модификата был получен в виде таблеток твердого раствора KBr (1:200) путем прессования под давлением P=200 $кг/см^2$. Толщина таблетки 0,7 см.

В ИК-спектре бутадиен-стирольного каучука (рис.2) полосы 3030 $см^{-1}$ и 1600-1500 $см^{-1}$ показывают присутствие ароматической группы (бензольного кольца), характер замещения определяется по сильному поглощению ниже 900 $см^{-1}$. Полоса поглощения 1490-1460 $см^{-1}$ показывает наличие двойной связи в макромолекуле полимера [2].

В результате модификации был получен объемно-пористый продукт темно-коричневого цвета, гидрофобный и обладающий хорошей плавучестью после сорбции нефти. Был сделан ИК-спектр полученного модификата (рис.3). В ИК-спектре модифицированного ДССК полосы поглощения 1050-1030 $см^{-1}$ отвечают атому фосфора, связанному с алкильной частью полимера через кислород. Полосы поглощения 1240-1190 $см^{-1}$ показывают присоединение фосфора через кислород к ароматической части полимера. В полимерах связанная ОН-группа дает сигнал в области 3400-3200 $см^{-1}$. Для твердых веществ наблюдается только одна широкая полоса. Полоса поглощения 1720 $см^{-1}$ соответствует группе –СО-О-, присоединенной к ароматической части полимера, а также к участкам полимера, содержащим двойные связи. Первый обертон υC=O (около 1720 $см^{-1}$) также лежит при 3500-3400 $см^{-1}$, но отличается низкой интенсивностью [2].

Рис.2. ИК-спектр бутадиен-стирольного каучука.

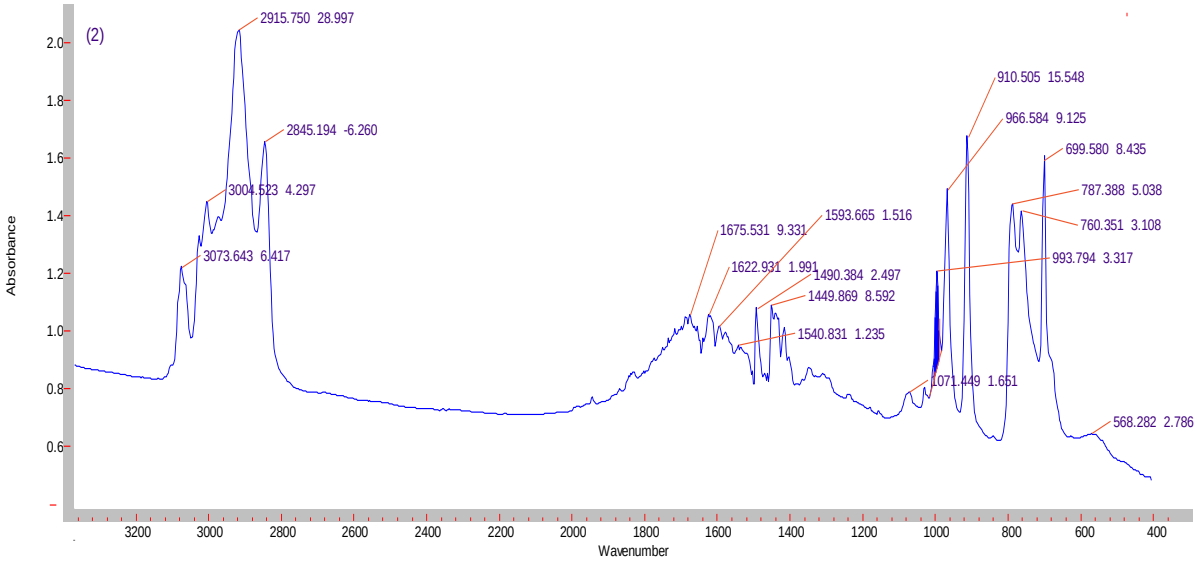
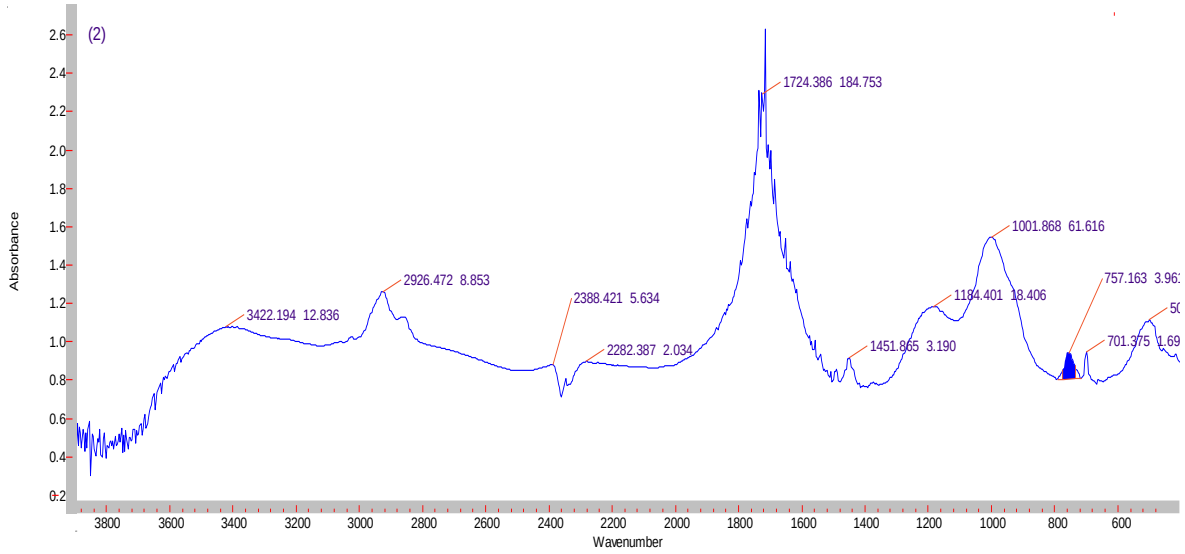


Рис.3. ИК-спектр модифицированного ДССК.



Полученный модификат в дальнейшем можно использовать в качестве сорбента для сорбции ионов металлов, тонких нефтяных пленок, микроорганизмов [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. **Статья:** А.М. Магеррамов, Р.М.Алосманов, А.Я.Меликова. Фосфохлорирование полибутадиена фосфор (III)хлоридом в присутствии кислорода. Изв. вузов. Химия и химическая технология, 2003, т.46, №6, с.25-27.
2. **Книга:** К.Наканиси. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Москва: Мир, 1965, 32-68 с.
3. **Статья:** А.М.Магеррамов, А.А.Азизов, Р.М.Алосманов, Э.С.Керимова, И.А.Буният-заде. Использование полимеров в качестве сорбентов, журнал «Молодой ученый», №4(84), т.I, стр.38-41, 2015.

JOURNAL OF BAKU ENGINEERING UNIVERSITY - CHEMISTRY AND BIOLOGY
2017. Volume 1, Number 1 Pages 55-66

UOT: 662.337.2:553.98.061.17

DISTRIBUTION REGULARITIES, GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF OIL SHALE IN AZERBAIJAN AND HYDROCARBON POTENTIAL OF EOCENE-MIOCENE SEDIMENTS

O.R. ABBASOV

AMEA Geologiya və Geofizika İnstitutu

Bakı / AZƏRBAYCAN

ortal80@bk.ru

ABSTRACT

The paper is devoted to a detailed study of oil shale that is considered a new alternative energy and fuel resource for Azerbaijan. More than 60 surface manifestations of oil shale, related to sediments between Eocene and Miocene in the territories Shamakhi-Gobustan, Absheron, Pre-Caspian-Guba, Vandam-Lahij and etc. of the Republic are investigated on its distribution regularity and geochemical properties. Oil shale of these epochs, which can't be reached due to exploration wells, but brought from the different depths to the Earth's surface (where oil shale surface manifestations widely distributed) by eruptions of mud volcanoes have been studied as well. Along with geochemical study of oil saturated rocks, found in ejected production of mud volcanoes, a comparative analysis have been conducted on heavy fractions, obtained from these rocks and oil shale. The results of these studies show that bitumen (its heavy fractions) of Eocene-Miocene oil shale and oil-saturated rocks are similar, and may cause to formation and accumulation of hydrocarbons in ultra-deep sediments of mud volcanic areas. All conducted investigations are increasing the topicality of perspectives of shale gas in Azerbaijan, which is non-traditional for the country.

Keywords: oil shale, distribution regularity, geochemistry, hydrocarbon potential, shale gas.

AZƏRBAYCANIN YANAR ŞİSTLƏRİNİN YAYILMA QANUNAUYĞUNLUQLARI, GEOKİMYƏVİ XÜSUSİYYƏTLƏRİ VƏ EOSEN-MİOSEN ÇÖKÜNTÜLƏRİNİN KARBOHİDROGEN POTENSİALI

XÜLASƏ

İcmal xarakterli məqalə, Azərbaycan üçün yeni alternativ yanacaq-enerji və xammal mənbəyi sayılan yanar şistlərin geniş tədqiqinə həsr olunur. Respublika üzrə Şamaxı-Qobustan, Abşeron, Quba-Xəzəryanı, Vəndam-Lahic və s. regionlarda eosen-miosen yaşlı çöküntülərlə əlaqədar olan yanar şistlərin 60-dan çox yerüstü çıxışının yayılma qanunauyğunluqları və ətraflı geokimyəvi xüsusiyyətləri təhlil olunur. Tədqiqatlara, yanar şistlərin yerüstü çıxışlarının geniş yayıldığı zonalarda palçıq vulkanlarının püskürməsi nəticəsində yer səthinə gətirilən (qazıma ilə öyrənilməyən) eyni yaşlı şistlərin geoloji-geokimyəvi araşdırılması da daxil edilmişdir. Bundan başqa, vulkan tullantılarında rast gəlinən neftli süxurların geokimyəvi araşdırılması ilə yanaşı, həmin süxurlardan və şistlərdən alınan bitumların (ağır fraksiyalarının) müqayisəli təhlili də həyata keçirilib. Məlum olmuşdur ki, eosen və miosen yaşlı yanar şistlərdən (şistlərin kerogenindən) və neftli süxurlardan alınan bitumlar tərkibcə bir-birinin analoqu olmaqla, palçıq vulkanlarının yerləşdiyi ərazilərin daha dərin çöküntülərdə karbohidrogenlərin əmələ gəlməsində və paylanmasında müəyyən rola malik ola bilər. Tədqiqatlar, həmçinin Azərbaycan üçün qeyri-ənənəvi sayılan şist qazı məsələsinin araşdırılmasında da böyük perspektivlər vəd edir.

Açar şözlər: yanar şist, yayılma qanunauyğunluğu, geokimya, karbohidrogen potensialı, şist qazı.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ, ГЕОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ АЗЕРБАЙДЖАНА И УГЛЕВОДОРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ЭОЦЕН-МИОЦЕНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

РЕЗЮМЕ

Статья посвящена подробному изучению новых для Азербайджана альтернативных топливно-энергетических ресурсов-горючих сланцев. В работе рассмотрены более шестидесяти проявлений горючих сланцев республики (В Шамахы-Гобустанском, Абшеронском, Прикаспийско-Губинском, Ванндам-Лахиджском и др. районах), связанных с отложениями от эоценого до миоценового возраста, закономерность их распределения, а также геохимические свойства. В рамках исследований были изучены горючие сланцы того же возраста, выносимые на земную поверхность (где поверхностные проявления горючих сланцев широко распространены) в результате извержений грязевых вулканов из недоступных для поисково-разведочных скважин глубин. Наряду с изучением геохимической нефтенасыщенных пород, найденных в выброшенной

продукты грязевых вулканов, сравнительный анализ был проведен на битумных фракций, полученных из этих пород и горючих сланцев. Результаты этих исследований показывают, что битум (его тяжелые фракции) полученных из эоцен-миоценывых горючих сланцев и нефтенасыщенных пород одинаковы, и может привести к образованию и накоплению углеводородов в сверхглубоких отложений грязи вулканических областей.

Все проведенные исследования увеличивают актуальность перспектив сланцевого газа в Азербайджане, который является нетрадиционным для страны.

Ключевые слова: горючих сланцев, закономерности распределения, геохимия, углеводородный потенциал, сланцевый газ

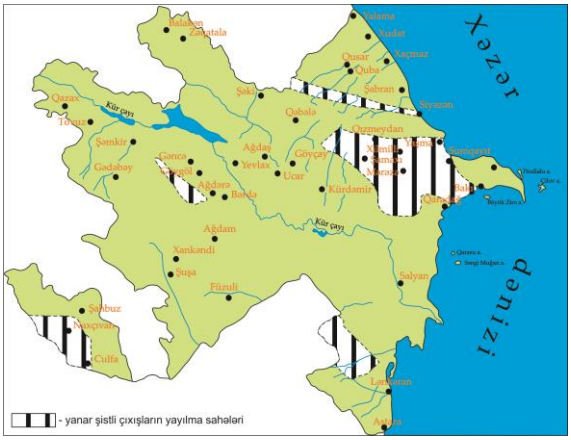
Giriş və qısa tarixi icmal: Azərbaycanda karbohidrogen ehtiyatlarının zənginliyi onun regiondakı statusunu fərqli duruma gətirib. Bu ehtiyatların daha da zənginləşdirilməsi üçün kompleks tədqiqat istiqamətləri genişləndirilir. Bununla əlaqədar, yerin daha dərin qatları da daxil olmaqla yeni neft və qaz yataqlarının axtarılması məsələsi aktullaşır. Lakin ölkəmizin enerji bazasının potensialı təkcə neft və qazla ölçülməməlidir. Çünki belə ehtiyatlarla yanaşı, respublikada təbii bitum, yanar şist, qazhidrat və s. qeyri-ənənəvi resursları da mövcuddur. Bunların içərisində yanar şistlər xüsusi əhəmiyyət kəsb edir.

Hazırda dünyanın bir sıra ölkələrində yanar şistlərdən-şist qazının alınmasında (ABŞ, Kanada, Çin və s.), istilik-elektrik stansiyaların işlədilməsində (Estoniya, Çin, Almaniya və s.), sement (Estoniya, Çin, Almaniya) və gübrə istehsalında (Estoniya, İsveçrə), tibbi ləvazimatların hazırlanmasında (Fransa, Rusiya, Çin), kimya sənayesi məhsullarının əldə edilməsində (Çin, Estoniya, Rusiya) və s. xammal kimiistifadə edilir. ÇXR-da bu növ faydalı qazıntılardan 45 növ sintetik yanacaq, kimyəvi preparatlar və digər məhsullar hazırlanır [1, 2].

Azərbaycanda yanar şistlərin öyrənilməsinə dair ilkin tədqiqatlar hələ keçən əsrin əvvəllərində rus alimləri tərəfindən aparılıb. Əsrin sonuna yaxın azsaylı digər tədqiqatçıların əsərlərində bu məsələyə müxtəlif səviyyələrdə baxılıb [3, 4, 5, 6]. Aparılan tədqiqatlar, ayrı-ayrı rayonlarda müəyyənləşdirilən yanar şistlərin yerüstü çıxışlarına dair qısa təsvirlərdən ibarət olub. Lakin 2000-ci ildən bəri,bu işlə daha təfsilatlı AMEA Geologiya və Geofizika İnstitutunda məşğul olunur. İnstitutun "Palçıq vulkanizmi" şöbəsinin əməkdaşları Azərbaycanın yanar şistlərinin geologiyası, geokimyası, proqnoz resursları və istifadəsinə dair silsilə tədqiqatlar aparırlar [7, 8].

Yanar şistlərin yayılma qanunauyğunluqları: Respublikada yanar şistlərə, əsasən Şamaxı-Qobustan, Abşeron, Quba-Xəzəryanı, Vəndam-Lahıc və s. regionlarda rast gəlinir (şəkil 1). Bu rayonlarda yanar şistlərin 60-dan çox yerüstü çıxışları öyrənilib. Onlar geniş stratiqrafiq diapozonda (təbaşir-miosen yaşlı çöküntülərdə) yayılıblar [9].

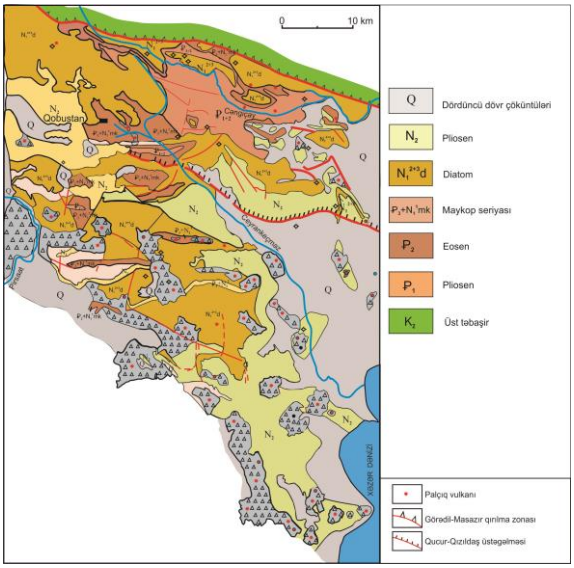
Şək. 1. Azərbaycanda yanar şistlərin yayılmasının sxematik xəritəsi.



Şamaxı-Qobustan rayonu: Böyük Qafqazın cənub-şərq batımında yerləşən Şamaxı-Qobustan rayonu çox mürəkkəb geoloji-tektonik xüsusiyyətlərə malikdir. Burada 120-yə qədər palçıq vulkanı, 30-dan artıq yanar şist çıxışı və istismarda olan neft-qaz yataqları vardır.

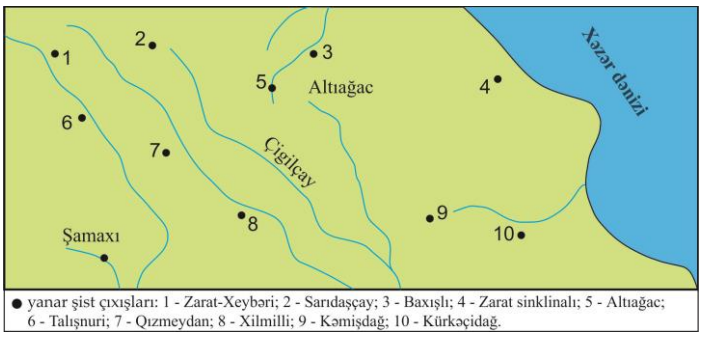
Yanar şist məlum çıxışları, əsasən Mərkəzi Qobustanda, nisbətən Şamaxı tektonik zonasında inkişaf tapmışdır. Onların daha geniş yayıldığı Qobustanın geoloji quruluşunda mezokaynozoy və dördüncü dövr çöküntüləri iştirak edir. Qobustan, Görədil-Masazır qırılma zonası və Qucur-Qızıldaş üstəgəlməsi ilə şimaldan ayrılmış alloxtondan, mərkəzində yerləşən paravtoxtondan və cənubunda olan avtoxtondan ibarətdir [10] (şəkil 2).

Şək. 2. Qobustanın geoloji xəritəsi [10].



Şimal Qobustanda təbaşir yaşlı çöküntülərlə əlaqədar bir neçə yanar şist çıxışı (Qızmeydan, Zarat-Xeybəri, Kürkəçidağ və s.) qeydə alınır. Lakin onların sənaye əhəmiyyətliyi heç də yüksək qiymətləndirilmir (şəkil 3).

Şək. 3. Şamaxı-Qobustan rayonun təbaşir yaşlı yanar şist çıxışlarının sxematik xəritəsi.



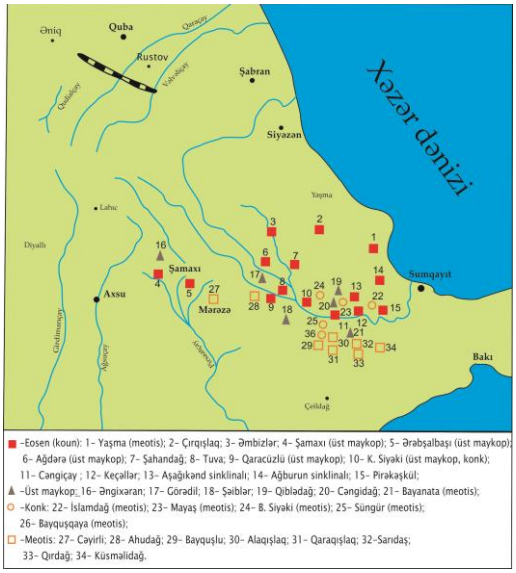
Mərkəzi Qobustanda, paleogen-miosen çöküntülərinin geniş yayıldığı sahədə yanar şist təzahürlərinin çoxsaylı çıxışları qeydə alınır. Şistli çıxışların paravtoxton mənşəli tektonik blokda (Bayanata) geniş inkişaf tapması ərazinin əlverişli paleocoğrafi və paleotektonik şəraiti ilə izah oluna bilər.

Bayanata mikroblokunun quruluşunda iştirak edən paleogen-miosen yaşlı çöküntülər 2,5-4,5 km qalınlığa malikdirlər. Bu çöküntülərdən fərqli olaraq, Görədil-Masazır qırılma zonasından şimalda yerləşən eyni yaşlı çöküntülər (Şimali Qobustan alloxtonunda) təbaşir yaşlı örtüyün (flişoidlərdən təşkil olunmuş) altında yatırlar. Belə güman edilir ki, Bayanata mikroblokunun

paleogen-miosen yaşlı çöküntüləri alloxtonun üst təbaşir yaşlı karbonat kompleksləri ilə avtoxtonun 11 km-ə qədər artankaynazoy çöküntüləri arasında sıxılıb qalmışlar. Belə mürəkkəb tektonik şəraitdə, yanar şistləri əmələ gətirən üzvi maddələrin toplanması üçün həm əlverişli fasial, həm də paleocoğrafi şərait (lil fasiyalı çöküntülərin tərkibində üzvi maddələrin bolluğu, dayaz, genişsahəli körfəzin, kontinental laqunlarının olması) mövcudolmuşdur. Qısamüddətli geoxronoloji fasilələrlə toplanmış belə çöküntülərsonrakı mərhələlərdə dinamometamorfizmə uğrayaraq şistləşmə prosesinə məruz qalmışlar.

Məkanca yanar şistlərin, əsasən Mərkəzi Qobustan ərazisində inkişaf tapması rayonun tektonik quruluşu, zamanca isə orta eosendən başlayaraq maykop, konk və miotes çöküntülərində yayılması litogenez prosesində üzvi qalıqların fasilələrlə toplanlanması ilə əlaqələndirilir (şəkil 4).

Şək. 4. Şamaxı-Qobustan rayonunun eosen-miosen yaşlı yanar şist çıxışları [11].



Abşeron rayonu: Abşeron rayonunun geoloji quruluşunda üst təbaşir və kaynozoy yaşlı terrigen-karbonat süxurları iştirak edirlər. Rayonda 15-dən artıq yerüstü yanar şist çıxışlarına rast gəlinir. Onlar, əsasən üst maykop, konk və meotis çöküntülərilə əlaqədardır. Yalnız, Şamaxı-Qobustan neftli-qazlı rayonu ilə sərhəddə iki çıxışın (Göytəpə, Üçtəpə) yanar şistləri eosen yaşlıdır.

Rayonda maykop seriyası ilə əlaqədar bitumlu qara şistli layların növbələşməsinə Üçtəpə-Şorçala dağlarının şimal yamacında, Riki horizontunun 112 m-lik, eləcə də Göytəpə, Orjandağ və Fatmayının kəsilişlərində rast gəlinir. Yanar şistlərin Riki horizontunda inkişaf tapması üst maykop hövzəsinin nisbətən dərin hissəsilə əlaqədar olub, Gürcüvan kəndindən başlayaraq, Şamaxı və Sumqayıtçaya qədər enli zolaq şəklində davam edir.

Yanar şistlərin konkla bağlı çıxışı Qərbi Abşeronun Şorbulaq və Qaraheybət sahələrində öyrənilib. Çıxışın qalınlığı 30 m təşkil edir. Vərəqvarı yanar şistlər, həmçinin Üçtəpə-İlxıdağ sinklinalında və Güzdək stansiyasından 2 km şimali-qərbdə, Göytəpə qırışığının şimal-şərq qanadının cənub-şərq qurtaracağında müşahidə edilir. 120 m qalınlıqlı karaqan-konk çöküntülərində boz və qəhvəyi-boz rəngli, qalınlığı 20 m-ə yaxın yanar şistli qat ayrılır. Eyni yaşlı yanar şistlər Keçəldağ-Zigilpiri qırışığının cənub perkilinalında, bir neçə km davam edən sahədə inkişaf tapmışdır. Zigilpirinin 26 m-lik kəsilişində 7 boz, tünd boz rəngli yanar şistdən ibarət lay ayrılır. Bundan əlavə, yanar şistlər Masazır qəsəbəsindən cənubda, Keçəldağ vulkanından şimalda və Şirinnohur gölünün qərbində, 1,5 km uzunluqlu sahədə qeyd olunur. Binəqədidən şərqdə, yanar şistli laylar təxminən 130 m-lik karaqan-konkun kəsilişində 5-6 m-dək artan qalınlıqla təzahür edir.

Abşeron yarımadasının şimal-qərb və şimal hissələrində yanar şistlər Fatmayı, Orjandağ və Saray qırışıqlarının kəsilişlərində müəyyənləşdirilir. Konk horizontunun ümumi qalınlığı 20-25 m təşkil edir və kəsiliş əsasən qara şistlərdən ibarətdir.

Yarımadada meotislə əlaqədar yanar şistlər müxtəlif sahələrdə fərqlənən qalınlıqlarla yayılıblar. Qərbi Abşeronun cənubunda onlar Şorbulaq sahəsində, Küsməlidağ sinklinalında, Üçtəpədə və çox da böyük əhəmiyyət kəsb etməyən hissəsi Damlamaca qalxımından aşağıya, Qaraheybətə qədər olan zonada inkişaf tapır. Şistlərin sonrakı intişar sahələri Atəşgah, Xırdalan, Şabandağ, Binəqədi, eləcə də Keyrəki vulkanının şimal zonaları ilə əlaqədardır. Abşeronun şimal hissəsində rast gəlinən yanar şist çıxışları Sumqayıtçayın sağ sahilində, Göytəpənin şimalında, Corat sinklinalının şərq və qərb periklinallarında, Orjandağın şimali-şərq qanadında (22 m qalınlıqda, 650 m uzunluqda), Saray (6 m qalınlıqda, 1 km uzunluqda) və Fatmayı qırışıqlarında izlənilir. Bu sahələrdə meotisin qalınlığı 70 – 130 m arasında tərəddüd edir.

Quba-Xəzəryanı rayonu: Rayonda eosen çöküntüləri iki litofasiyada: şimal-qərbdə (Samur çayından Şabran şəhərinə kimi) bitumlu mergellər, cənub-şərqdə gil və gilli şistlər şəklində təzahür edib. Orta eosenin qalınlığı 40-50 m-i keçmir. Burada, yanar şistlər özünü kiçik çıxışlar üzrə biruzə verir. Onların praktiki əhəmiyyəti qənaətbəxş hesab edilmir. Bundan başqa, yanar şistli layçıqlar Siyəzənin, Saadanın və Şurabadın quyu kəsilişlərinin bəzilərində qeydə alınıb.

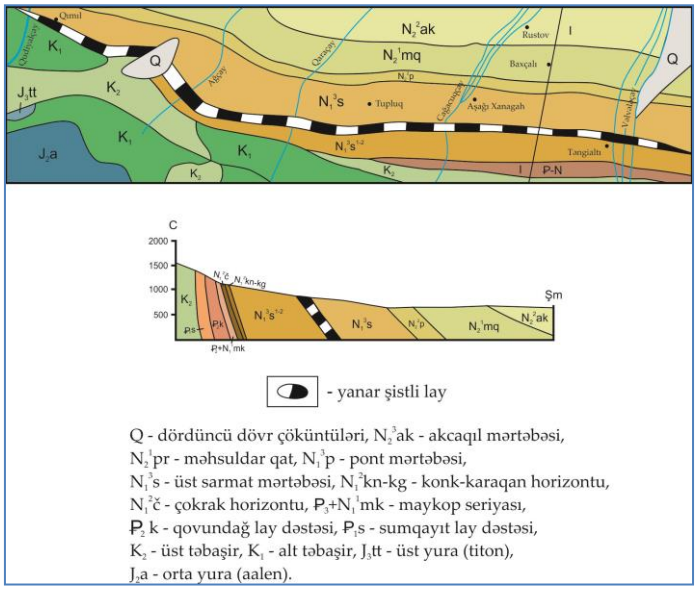
Maykop seriyası (oliqosen-üst miosen) yanar şistli laylara, yalnız Quba-Xəzəryanı rayonunun şimal-qərb hissəsində rast gəlinsədə onların iqtisadi səmərəliyi diqqəti cəlb etmir.

Konk yaşlı yanar şistlərə, 8-15 m qalınlıqlı kəsilişdə Çandaqar sahilində təsadüf edilmişdir.

Meotis çöküntülərilə əlaqədar yanar şistli süxurlara yalnız Şurabadın cənub-şərq ərazisində rast gəlinib. Yaşma sahəsində meotisin gilli kəsilişində yanar şistlərin iki layı ayrılır.

Quba yatağı. Eyniadlı şəhərindən 25 km cənubda yerləşir. Yatağın yanar şistləri üst sarmat çöküntüləri ilə əlaqədar olub, 27-255 metrlik kəsilişdə 7-18-dək şist saxlayan laylara rast gəlinir. Daha praktik əhəmiyyət kəsb edən yanar şist layı Qudiyalçaydan şimal-qərb – cənub-şərq istiqamətində uzanır. Üst sarmat çöküntülərilə əlaqədar olan bu layın uzunluğu 29 km təşkil edir (şəkil 5) [5, 6]. Gilgilçaya doğru getdikcə yanar şistlərin müxtəlif çıxışlarının davam etməsi qeydə alınır. Qudiyalçaydan şimal-qərb istiqamətində, Qusarçay-Tahircalçay suayırıcı sahələrində və Əniq kəndində şistli layların bəzi çıxışları müşahidə edilir.

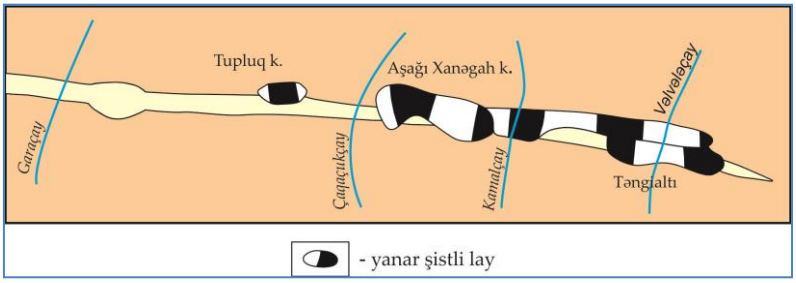
Şək. 5. Quba yatağının geoloji xəritəsi və profili (miqyas 1:100000).



Q - dördüncü dövr çöküntüləri, N_2^3ak - akcaqıl mərtəbəsi,
N_2^1pr - məhsuldar qat, N_1^3p - pont mərtəbəsi,
N_1^3s - üst sarmat mərtəbəsi, N_1^2kn-kg - konk-karaqan horizontu,
N_1^2č - çokrak horizontu, P_3+N_1^1mk - maykop seriyası,
P_2 k - qovundağ lay dəstəsi, P_1s - sumqayıt lay dəstəsi,
K_2 - üst təbaşir, K_1 - alt təbaşir, J_3tt - üst yura (titon),
J_2a - orta yura (aalen).

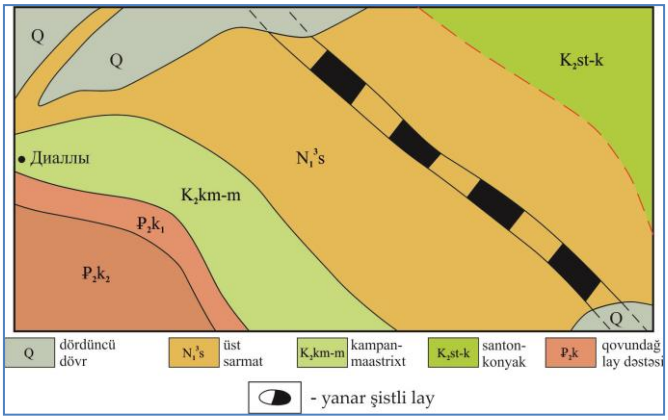
Yanar şistlərin daha qalın kəsilişləri Vəlvələçayla və Qaraçay sahələrinin arasında öyrənilib. Burada, üç yanar şistli sahə ayrılır. Vəlvələçay və Kamalçayın arasında yerləşən birinci sahə 4,7 km uzanmaya malikdir. Sahədə 11 yanar şistli lay vardır. İkinci sahənin uzunluğu 3 km-dir. Kamalçay və Çaqaçukçay arasında yerləşən bu sahədə 14 şistli lay ayrılır. Üçüncü sahə isə nisbətən kiçik, 1,5 km uzanma ilə müşahidə edilir. Qaraçayın sağ sahilində yerləşən bu sahədə 16 yanar şistli lay təzahür edir (şəkil 6).

Şək. 6. Vəlvələçay və Qaraçay arasında yerləşən yanar şistli sahələr.



Diyallı yatağı. Yataq İsmayıllı rayonunda, mərkəzdən 7-8 km şərqdə yerləşir. Tektonik cəhətdən bu rayon mürəkkəb quruluşlu Vandam-Lahıc zonasına aid edilir və çox güman ki, burada üst sarmat dövründə yanar şistlərin əmələgəlməsi üçün əlverişli geoloji-geokimyəvi şərait mövcud olmuşdur. Burada sarmatla əlaqədar, 1,5 km uzananiki mulda müəyyən edilmişdir ki, onlar yanar şistlərlə zəngindir [9]. Yanar şistli layın qalınlığı 300-370 m, düşmə bucağı 35-47°-dir. Şimala doğru davam etdikcə, layı üst tabaşir yaşlı əhəngdaşları örtür [17]. (şəkil 7).

Şək. 7. Diyallı yanar şist yatağının sxematik geoloji xəritəsi.



Nəticə: Azərbaycanın yanar şistlərinin əmələgəlməsinin və yayılma qanunauyğunluqlarının təhlili göstərir ki, diqqəti cəlb edən çıxışlar, əsasən Şamaxı-Qobustan, eləcə də Abşeron, Quba-Xəzəryanı rayonlarında və Vəndam-Lahıc zonasında intişar tapır. Bu çıxışlar, əsas etibarı ilə eosen-miosen yaşlıdır. Məkanca yanar şistlərin bu rayonlarda daha çox intişar tapması, çox güman ki, onların tektonik quruluşu, zamanca isə orta eosendən başlayaraq üst maykop, konk, sarmat və meotis çöküntülərində yayılması litogenez prosesində üzvi qalıqların fasilələrlə toplanlanması ilə əlaqəlidir. Bu prosesdə yanar şistləri əmələ gətirən üzvi maddələrin toplanması üçün həm əlverişli fasial, həm də paleocoğrafi şəraitin (lil fasiyalı çöküntülərin tərkibində üzvi maddələrin bolluğu, dayaz, genişsahəli körfəzin, kontinental laqunlarının olması) mövcudluğu da müstəsna rola malik olmuşdur.

Azərbaycanın yanar şistlərinin istismara cəlb olunması nöqteyi-nəzərindən ən perspektivli rayonu Qobustan hesab olunur ki, burada öyrənilən müxtəlif yaşlı iri şistli çıxışlar həm bir-

birinə yaxın, həm də meşə və yaşayış massivindən xeyli uzaqda yerləşir. Bu amillər ekoloji və iqtisadi cəhətdən yüksək praktiki əhəmiyyət kəsb edir.

Yanar şistlərin geokimyəvi tədqiqatları: Azərbaycan, həm də palçıq vulkanlarının dünya üzrə ən çox inkişaf tapdığı unikal ölkələrdəndir. İndiyədək, yanar şistlər palçıq vulkanlarının intişar etdiyi neftli-qazlı rayonlar da daxil olmaqla, həm yerüstü çıxışlar və həm də 200 m dərinlik (qazıma yolu ilə) üzrə tədqiq olunmuşdur [9]. Lakin palçıq vulkanların yer səthinə çıxartdığı süxurlar müxtəlif dərinliklərlə (bizən 6-8 km) əlaqəlidir. Həmin tullantılar arasında üzvi maddələrlə zəngin, eosen-miosen yaşlı yanar şistlərə rast gəlinir. Bundan savayı, tullantılar arasında eyni yaşa malik neftli suxurlar da vardır ki, onlar diqqət cəlb edir [12]. Belə süxurların laboratoriya analizləri, palçıq vulkanlarının yerləşdikləri ərazilərin daha dərin çöküntülərinin (dərin qazıma və ya geofiziki tədqiqatlarla qənaətbəxş öyrənilməyən) karbohidrogen potensialının qiymətləndirilməsində informativ əhəmiyyətə malikdir [13-16].

Bu məqsədlə, Qobustanın müxtəlif sahələrində: şimalda (palçıq vulkanlarının sayı daha azdır, onlar kiçik ölçülərə malikdirlər və demək olar ki, çox nadir hallarda püskürürlər), mərkəzdə (3,5-4,5 km qalınlığa malik paleogen-miosen çöküntüləri ilə əlaqədar palçıq vulkanlarının sayları Şimali Qobustana nisbətən daha çoxdur) və cənubda (paleogen-miosen çöküntülərinin qalınlığı 11 km-ə qədər artır və sayca ən çox, ən iri aktiv vulkanlar burada yerləşir) inkişaf tapmış vulkanların brekçiyalarında tapılan eosen və maykop seriyası yaşlı yanar şistlər geokimyəvi analiz olunmuşdur. Vulkanlardan götürülmüş yanar şistlərin tərkibindəki üzvi maddənin miqdarı 7,56-42,55% təşkil edir [14, 15]. Bayanata mikroblokunda (Mərkəzi Qobustan) yerləşən palçıq vulkanlarından Şıxzərlı istisna olmaqla, qalan vulkanların (Pirəkəşkül, Veys və s.) tullantı məhsullarında müəyyənləşdirilən yanar şistlərinin tərkibindəki üzvi maddənin miqdarı digər sahələrdən nisbətən fərqlənir.

Vulkan tullantılarında şistli süxurların həlledicilərlə ekstraksiyasından alınan nəticəyə görə, həll olan üzvi maddənin miqdarı ən çox Quşçu vulkanında - 8,34% təşkil edir. Bu vulkanda öyrənilən yanar şistlərinin kerogen hissəsi 34,02% təyin olunub. Nisbətən az bitum alınan vulkanlar - Çapılmış və Qələndəraxtarmadır. Ekstraksiya olunmuş süxur nümunələrinin tərkibindəki üzvi maddələrin böyük hissəsi onların kerogen tərkibində cəmləşir (cədvəl 1).

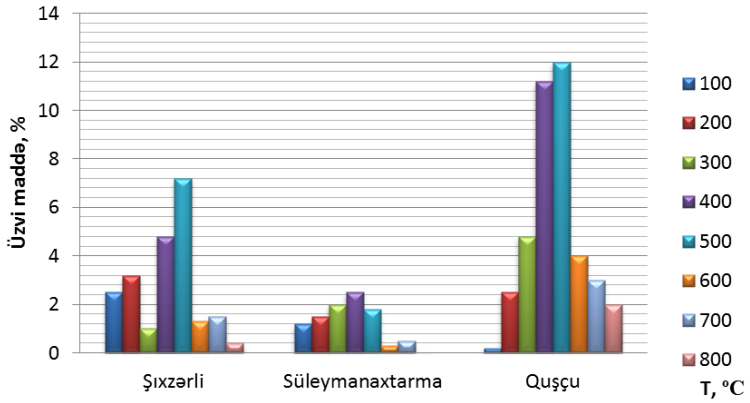
Cədvəl 1. Qobustanın vulkan tullantılarının yanar şistli nümunələrinin ekstraksiyası

Vulkanlar	Həlledicilərdə həll olan üzvi maddənin miqdarı, %		Cəmi, %	Kerogenin miqdarı, %
	Xloroform	Spirt-benzol (1:1)		
Şıxzərli	0,44	0,97	1,41	6,15
Pirəkəşkül	1,00	0,61	1,61	19,97
Veys	0,51	0,42	0,93	16,85
Quşçu	2,54	5,80	8,34	34,02
Çapılmış	0,34	0,22	0,56	27,31
Süleymanaxtarma	1,12	0,62	1,74	8,75
Çeyildağ	0,18	0,38	0,56	9,35
Qələndəraxtarma	1,04	0,74	1,78	6,12
Şəkixan	0,59	0,50	1,09	10,36
Ağtirmə	1,16	0,48	1,64	8,47
Solaxay	0,82	1,05	1,87	9,88
Daşgil	0,72	0,56	1,28	10,02
Ayrantökən	0,93	1,02	1,95	8,96
Durandağ	1,01	0,52	1,53	12,35
Qotur	1,22	0,55	1,77	10,06

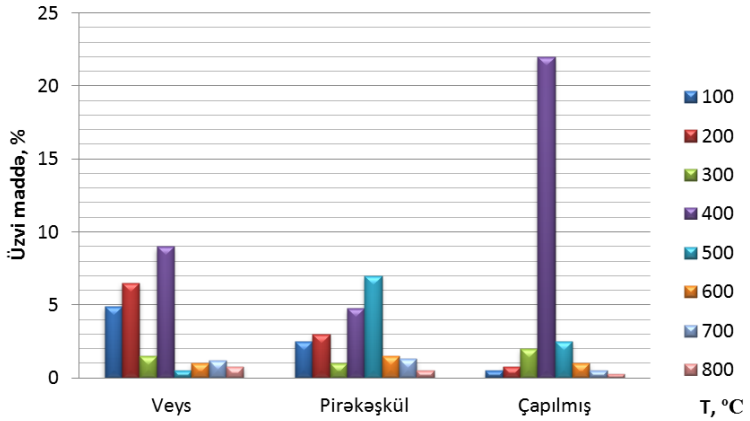
Yanar şistlərin tərkibindəki üzvi maddənin əmələ gəlməsi və paylanması, əsasən diagenezin sonunda gedən proseslərdən və müəyyən dərəcədə ana maddənin spesifik xüsusiyyətindən asılıdır. Təbii katagenez prosesinin izah etmək məqsədilə, laboratoriyada aparılmış eksperimentlərlə yanar şist nümunələri termiki analiz edilmişdir.

Ayrı-ayrı vulkan sahələrindən götürülmüş nümunələrin termolizi onların müxtəlif maksimum yanma temperaturuna malik olmasını göstərir. Ümumi olaraq, bu prosesdə yanar şistlərin tərkibindəki üzvi maddələr öz kütləsini 200-500 °C-də itirir. Ən çox üzvi maddəyə malik Quşçu vulkanının sınaq nümunələri mərhələli olaraq 300, 400 və 500 °C-də yanır (çəkisini maksimum itirir). Nisbətən daha çox üzvi maddə saxlayan vulkanlardan Çapılmış-400 °C və Veys – 200 və 400 °C-də analoji olaraq çəkisini itirir (diaqram 1, 2).

Diaqram 1. Şıxzərli, Süleymanaxtarma və Quşçu palçıq vulkanlarının yanar şistlərinin termiki analizlərinin nəticələri



Diaqram 2. Veys, Pirəkəşkül və Çapılmış palçıq vulkanlarının yanar şistlərinin termiki analizlərinin nəticələri.



Karbohidrogenin ana maddəsini təşkil edən üzvi maddə çox az dəyişikliyə uğrayaraq, artan temperaturla əvvəlcə nüvələr arasında zəif olan heteroatom əlaqəsinin parçalanması baş verir və bu zaman həlledicidə həll olan heteroatomlu yüksək molekullu məhsulların azad olunması nəticəsində qətranlara və asfaltenlərə oxşar maddələr alınır. Prosesdə kerogen öz yüngül hissəsini (CH_4, H_2O, CO_2 və C_2H_6) itirir və nəticədə yüksək dərəcədə aromatikləşmə(H/C nisbəti ilə) müşahidə olunur. Daha sonra, kerogen yüksək molekullu heteroatomlu birləşmələrə çevrilir və bu birləşmələrdən azad olunaraq, nisbətən kiçik molekullar əmələ gətirir. Kerogenin tam yetişmiş strukturunda aromatik plastik təbəqələr subparalel sırasını əmələ gətirərək, təbəqələr arasında nizamlanmanı artırır. Bəzi müəlliflərə görə, kömür və yanar şistlərdə olan üzvi maddənin temperaturdan asılı olaraq dəyişməsi zamanı ana süxur katalitik təsirdə olur

və bu proses daha da tezləşir. Gilli və karbonatlı süxurlarda katalitik təsir nəticəsində kondensləşmiş aromatik və ya alifatik strukturlu üzvi maddələr alınır. Alifatik strukturlu üzvi maddənin tərkibində poliaromatik qruplaşma və heteroatomlu rabitə az olduğu üçün H_2-nin çoxluğu və O_2-nin azlığı bu struktur üçün xarakterik hal alır.

Aromatik strukturlu üzvi maddələrdə poliaromatik və O_2 saxlayan funksianal qruplar çox olduğundan, onların tərkibində uzun (yan) zəncirli alkanlar və yağ turşuları ikinci dərəcəli yer tutur. Bunların tərkibində heteroatomlu keton və karboksil qrupları daha çoxluq təşkil edir. Belə birləşmələrin tərkibində heteroatomlu üzvi maddələr olduğundan, temperaturdan asılı olaraq, parçalanma daha tez gedir. Alifatik strukturlu üzvi maddələrin tərkibindəki hete roatomlu birləşmələr az olduğu üçün onlar əlavə temperatur tələb edir. Aparılmış tədqiqatlarda daha yüksək temperaturda öz kütləsini azaldan üzvi maddələrin - alifatik tipli, aşağı temperaturda (200°C) öz kütləsinin çox hissəsini itirən üzvi maddələrin isə aromatik tipli struktura uyğunluğu dəqiqləşdirilmişdir.

Analitik təhlillər göstərir ki, termoliz prosesində sınaq nümunəsi üçün kütlə çəkisinin maksimum itirilmə intervalı üzvi maddənin struktur quruluşundan, ilkin əmələgələn maddələrdən, geoloji şəraitdən, yerləşdiyi mühitin termokatalik təsirindən və s. asılıdır.

Pilləli termoanaliz prosesinin nəticələrini təhlil etdikdə müəyyən qanunauyğunluqlar və fərqli cəhətlər müşahidə olunur. Bunları nəzərə alaraq, şist nümunələrinin iki mərhələli quru distillə (piroliz) edilməsi labüd sayılır. Distillə prosesində aşağı temperaturda neftə oxşar (bitum) maddələrin, piroliz suyunun, temperatur artdıqca isə qazların miqdarının artması müşahidə olunur. Eyni temperaturda, sabit şəraitdə demək olar ki, kerogenin əsas strukturunun iri makromolekulları dəyişmir, toxunulmaz qalır. Aşağı və yuxarı temperaturda qaz əmələgəlmə prosesi qabarıq müşahidə olunur. Beləliklə, temperatur artdıqca axırıncı mərhələdə kömürləşmə ilə üzvi maddənin tamamilə parçalanması başa çatır. Laboratoriya şəraitində aparılan piroliz nəticəsində sınaqlardan alınan bitum, həmin süxurların neft və qazlılığına dəlalət edir.

Müxtəlif vulkanların (Veys, Quşçu, Pirəkəşkül, Qələndəraxtarma və s.) sınaqlarından temperaturu 500°C-yə qədər artırdıqda neftə oxşar maddə alınır (cədvəl 2). Bundan yuxarı temperaturda təkcə qazın alınması müşahidə olunur. Bəzi sınaqlarda üzvi maddə ilə yanaşı, qeyri üzvi maddənin də daha çox parçalanması müşahidə olunur. Neftə oxşar maddənin miqdarı daha çoxluq təşkil etdiyi sınaqlarda alifatik birləşmələrin miqdarı daha çox olur.

Temperaturun yüksəlməsi (>500°C) nəticəsində iri molekullu kerogen kiçik molekullu karbohidrogenlərə, qazlara və koks qalığına çevrilir. Aparılan tədqiqatları ümumiləşdirərək belə nəticəyə gəlmək olar ki, temperaturun artması ilə qazların miqdarı artır, neftəoxşar maddələrin miqdarı tədricən azalır. 400°C temperaturda isə kəskin sıçrayış müşahidə olunur.

Beləliklə, tədrici temperatur artdıqca kerogenin kömürləşməsi prosesi müşahidə olunur. Bu proses bütün sınaqlar üçün demək olar ki, eynidir. Aşağı temperaturla alınan məhsulların miqdarının və destruktif parçalanma dərəcələrinin müxtəlif olmasına baxmayaraq, sonuncu etap oxşardır.

Cədvəl 2. Qobustanın palçıq vulkanlarının yanar şistli nümunələrinin iki mərhələli pirolizi

Vulkanlar	500-550 ºC			800-850 ºC		
	Piroliz suyu, %	Bitumun miqdarı, %	Qazların miqdarı, %	Piroliz suyu, %	Bitumun miqdarı, %	Qazların miqdarı, %
Şıxzərli	0,24	3,21	3,13	0,84	–	2,64
Pirəkəşkül	0,42	4,12	4,53	0,32	0,42	2,81
Veys	4,25	5,60	6,31	–	–	1,19
Quşçu	1,35	6,18	17,69	0,32	–	11,77
Çapılmış	0,12	1,20	24,0	1,27	–	2,81

Süleymanaxtarma	0,81	3,87	2,34	0,43	–	2,27
Qələndəraxtarma	0,25	4,15	2,12	0,33	–	2,11
Daşgil	1,80	3,12	7,01	–	–	0,80
Durandağ	2,78	3,38	4,17	–	–	1,30
Qotur	0,56	0,45	10,67	–	–	5,53

Alınmış məhsulların miqdarına görə yanar şistlərin tərkibindəki üzvi maddənin strukturu haqqında nəticə söyləmək olar. Bəzi vulkanlara aid olan yanar şistlərdən daha çox qətran alınır. Digər sahələrin yanar şistlərindən isə qaz və yüngül karbohidrogenlərin alınması müşahidə olunur. Beləliklə, sınaq nümunəsindən daha çox qətran alınarsa üzvi maddənin alifatik, az və yüngül karbohidrogenlər alınarsa aromatik strukturlu olması piroliz prosesi ilə də öz təsdiqini tapır.

Vulkanların yanar şistlərilə yanaşı, həm də neftli, nisbətən cavan süxurları (miosen yaşlı) geokimyəvi tədqiq edilmişdir. Ayrantökən, Solaxay və s. vulkanların bitum saxlayan süxurları xloroformla ekstraksiya edilməklə, bituma oxşar maddə alınmışdır. Alınan bu neftəoxşar maddənin sıxlığı 1,1 kq/m^3-dur. Əlbəttə, bu da təbii neftlərin xüsusi çəkisindən çoxdur. Bitumların tərkibinin əsas hissəsini asfaltenlər (42,52-47,15%) təşkil edir. Yağ fraksiyasının miqdarı 26, 86-37,96% təyin olunur (cədvəl 3).

Cədvəl 3. Qobustanın palçıq vulkanlarının neftli süxürlarının ekstraksiyasından alınan maddələr

Alınan maddələr, %	Palçıq vulkanları		
	Solaxay		Ayrantökən
	Cənub-qərb qanad	Şimal-şərq qanad	
Bitum	3,72	7,09	4,54
Su	1,20	0,27	1,21
Asfalten	46,0	47,15	42,52
Benzol qətranı	3,24	10,58	9,37
Spirt-benzol qətranı	14,38	15,12	10,14
Yağ	36,38	26,86	37,96
Kül	2,06	3,48	1,91

Yağ fraksaiyası ASK markalı silikagellə xoromotoqrafik təhlil olunmuş və alınan nəticələr göstərmişdir ki, bitumun tərkibinin əsas hissəsini monotsiklik karbohidrogenlər (56,0-75,50%) təşkil edir (cədvəl 4). Neftə oxşar maddələrdə metan-naften karbohidrogenləri aromatik karbohidrogenlərə (11,21-18,06%) nisbətən azdır. CaA seoliti vasitəsilə metan-naften fraksiyasında n. parafin karbohidrogenləri təyin edilmişdir. Öyrənilən fraksiyada parafin karbohidrogenlərinin miqdarı yox dərəcəsindədir.

Cədvəl 4. Qobustanın palçıq vulkanlarının bitumlarının fraksiya tərkibi

Qrup karbohidrogenlərin tərkibi	Palçıq vulkanları					
	Solaxay (cənub-qərb qanad)		Solaxay (şimal-şərq qanad)		Ayrantökən (cənub-şərq qanad)	
	Yağ, %	Bitum, %	Yağ, %	Bitum, %	Yağ, %	Bitum, %
Metan- naftenli	18,06	6,53	–	–	11,21	4,24
A r o m a t i k						
Monotsiklik	56,0	20,35	75,59	20,30	66,37	25,20
Bisiklik	4,52	1,65	4,03	1,08	9,0	3,42
Politsiklik	11,87	4,31	16,48	4,43	7,32	2,78
Aşağı molekullu qətran	9,70	3,53	3,90	1,05	6,10	2,32

Bundan başqa, şistli süxurların pirolizi nəticəsində alınan bitumların ağır fraksiyaları, ekstrakiya olunmuş bitumların eyni fraksiyaları ilə müqayisə olunmuşdur. Təhlillər göstərir ki, təxminən hər iki fraksiya bir-birinin analoqudur.

Ümumilikdə, prioliz prosesinin nəticələrini araşdırdıqda belə bir mətləbə gəlmək olar ki, bəzi vulkan (Çapılmış, Qotur və s.) tullantılarının yanar şistlərinin tərkibində olan kerogenin neft-əmələgəlmə prosesində inkişafı zəif, bəzilərinki (Quşçu, Veys, Pirəkəşkül, Qələndəraxtarma və s.) daha intensiv getmişdir. Belə ki, əgər pirolizin aşağı temperaturunda alınan bitumun miqdarı ikincilərdə daha çoxdursa, birincilərdə yox dərəcəsindədir. Qazların miqdarına gəldikdə isə Çapılmış vulkanında onlar daha çoxdur (24,0%). Vulkanların püskürmə fəaliyyətilə yer səthinə gətirilmiş şistli süxurların analizi göstərir ki, katagenez mərhələsində gedən ümumi proses, əsas üzvi maddənin yenidən dəyişməsi ilə başlamış, uzun alifatik C-C rabitəsinin pozulması ilə davam etmiş, üzvi maddə mineral hissədən ayrılmış və nəticədə kerogenin tədricən neft karbohidrogenlərinə çevrilməsi baş vermişdir.

Kerogenin İQ-spektri də onun neft asfaltenlərinə və kömürə oxşarlığını göstərmişdir. Buna görə də tam yetişmiş kerogenin pirolizi zamanı neft karbohidrogenləri əmələ gəlir. Laboratoriyada aparılmış ümumi tədqiqat nəticələrindən məlum olur ki, Çapılmış da daxil olmaqla bəzi vulkanların yanar şistlərinin kerogeni hələ tam yetişməyib.

Nəticə: Qobustanda palçıq vulkanlarının nisbətən az inkişaf tapdığı Mərkəzi Qobustanın 3,5-4,5 km qalınlığa malik eosen-miosenin kəsilişində mövcud olan yanar şistli süxurların (Veys, Pirəkəşkül və s. vulkanın tullantı süxurlarında rast gəlinən) geoloji-geokimyəvi analizləri bu zonanı daha çox şist qazının tədqiqi və gələcək mənimsənilməsi baxımından iqtisadi əlverişli edir.

Rayonda eosen-miosen yaşlı çöküntülərin daha böyük qalınlığı (11 km-dək) izlənilən Cənubi Qobustanda eosen və nisbətən maykop seriyası yanar şistlərinin (Daşmərdan, Süleymanaxtarma və s.) kerogenləri yetişdiyindən, onların karbohidrogen generasiya etmə ehtimalı daha perspektivli sayılır. Bundan başqa, tədqiqat obyektinin eyni yaşlı çöküntülərində öyrənilən yanar şistlərin tərkibindəki kerogendən alınmış (həlledicilərlə ekstraksiya və pirolizlə) bitumlarla, miosen yaşlı neftli süxurlardan alınmış bitumların ağır fraksiyalarının (alfaltenlər) müqayisəli təhlili göstərir ki, onlar tərkibcə biri-birinə yaxındır və ya genetik əlaqəlidirlər. Bu da, tədqiqat obyektində (xüsusən Cənubi Qobustanda) karbohidrogenlərin eosen və maykop çöküntülərində əmələgəlməsi (çox güman ki, həm də eosen yaşlı qranuliyar və çatlı rezervuarlarda toplanıb) və daha cavan miosen kollektorlarına miqrasiya etməsi fikrini doğruldur.

ƏDƏBİYYAT

1. Ад.А. Алиев, И.С. Белов, Т.А. Байрамов. *Горючие сланцы палеоген-миоцена Азербайджана*. «Геолог Азербайджана» «Научный бюллетень», 2003, № 8, с. 68-80.
2. В.Т. Гудзенко, А.А. Вареничев. *Горючие сланцы (информационно-аналитический обзор)*. Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений, Москва, 2014, № 9, с. 45-55.
3. В.В. Вебер. *Проблема нефтеносности палеогеновых и миоценовых слоев Кобыстана*. Тр. НГРИ, 1939, сер. А., вып. 110, 37 с.
4. Р.Г. Султанов. *Горючие сланцы юго-восточного Кавказа и геологические условия их распределения*. Фонд ИГА НА, 1948, 112 с.
5. П.Е. Воларович. *Нетфеносные районы Кирмаку-Бинагады*. Полезные ископаемые. М.: Недра, вып. 1976, 149, с. 189-208.
6. А.А. Али-заде, Г.А. Ахмедов, М.М. Зейналов. *Горючие сланцы миоцена Азербайджана*. АНХ, 1962, № 1, с. 5-8.
7. Ад.А. Алиев, И.С. Белов, Г-М.А. Алиев. *Горючие сланцы миоцена Азербайджана*. АНХ, 2000, № 5, с. 7-11.
8. О.Р. Аббасов. *Геолого-геохимические особенности горючих сланцев Гобустана (Азербайджан) и их прогнозные запасы*. Вестник Атырауского Института нефти и газа, Казахстан, 2008, №2 (14), с. 22-29.
9. O.R. Abbasov. *Oil Shale of Azerbaijan: Geology, Geochemistry and Probable Reserves*. IJRSSET - International Journal of Research Studies in Science, Engineering and Technology, India, 2015, Volume 2, Issue 10, p. 31-37.

10. Ад.А. Алиев, А.А. Байрамов. *Некоторые аспекты тектоники грязевулканических зон Гобустана*. Изв. АН Азербайджана, Науки о Земле, 2000, №1, с. 129-131.
11. О.Р. Аббасов, А.Н. Мамедова, А.Р. Гусейнов и др. *Некоторые новые данные геохимических исследований горючих сланцев Азербайджана*. Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений, Москва, 2. 2013, с. 32-35.
12. Ф.Р. Бабаев, О.Р. Аббасов, А.Н.Мамедова и др. *Изучение битумов Азербайджана*. Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук, Москва, 2013, ч.I, 7 (54), с. 40-42.
13. O.R. Abbasov, R.V. Akhundov. *Petroleum potential of Paleogene and Miocene deposits in Gobustan based on oil shale products of mud volcanoes.* Baku World Forum of Young Scientists, 2014, p. 27-28.
14. O.R. Abbasov, E.E. Baloglanov, R.V. Akhundov. *Geochemical analysis of oil shale and oil-bearing rocks of Gobustan mud volcanoes.* 6th International Conference of Young Scientists and Students "Multidisciplinary approach to solving problems of geology and geophysics", Baku, October 12-15, 2015, p. 118-119.
15. O.R. Abbasov, E.E. Baloglanov, R.V. Akhundov. *Organic compounds in ejected rocks of mud volcanoes as geological and geochemical indicators: a study from Shamakhi-Gobustan region (Azerbaijan)*. International Multidissiplinar Forum "Academic Science Week -2015". Baku, 2015, 02-04 November, p. 3-4.
16. O.R. Abbasov, A.C. Ibadzadeh, A.N. Mammadova. *Hydrocarbon generation potential of the deeper sediments of Azerbaijan.* Integrated approach for unlocking hydrocarbon resources, Baku, 2012, p. 48.
17. Abbasov O.R. *Distribution regularities of oil shale in Azerbaijan*. ISJ Theoretical & Applied Science, 2016, Volume 35, Issue 3, p. 165-171.

JOURNAL OF BAKU ENGINEERING UNIVERSITY - CHEMISTRY AND BIOLOGY
2017. Volume 1, Number 1 Pages 67-74

UOT 574.3: 633.1

BIOMORPHOLOGICAL FEATURES OF *AEGILOPS TAUSCHII* L. DISTRIBUTED IN DIFFERENT ECOLOGICAL CONDITIONS OF AZERBAIJAN

Mahammad ELDAROV

Genetic Resources Institute of the ANAS - Ave 155. Azadlıg AZ 1106,

Baku / AZERBAIJAN

eldarov87@hotmail.com

ABSTRACT

This article provides information about the expeditions conducted during 2009-2015 with the aim of studying the distribution of Aegilops tauschii species in different areas of the Azerbaijan Republic. Based on the previuos data in the literature, herbarium material and the monitoring carried out in the nature the eco-geographic data of Aegilops tauschii accessions were recorded. The environmental data (altitude, rainfall and temperature data) of collection areas are revealed. Also, a table for the determination of this species, its taxonomy and bio-ecological characteristics are presented. The priority names for this taxa on the basis of International Botanical Nomenclature, the basic synonyms, areas of distribution in the world, inclusive Azerbaijan are indicated.

Keywords: Azerbaijan, *Aegilops tauschii*, bioecology, taxonomy, subspecies, species distribution.

AZƏRBAYCANIN MÜXTƏLIF EKOLOJİ ŞƏRAİTİNDƏ YAYILMIŞ *AEGILOPS TAUSCHII* COSS. NÖVÜNÜN BİO-MORFOLOJİ XÜSUSİYYƏTLƏRİ

XÜLASƏ

Məqalədə 2009 - 2015-ci illərdə Azərbaycanın Respublikasının müxtəlif ərazilərindən *Aegilops tauschii* növünün yayılması ilə bağlı təşkil olunmuş ekspedisiyalar haqqında məlumat verilmişdir. Ədəbiyyat, herbari materiallarının öyrənilməsi və təbiətdə aparılan monitorinqlər nəticəsində *Ae. tauschii* növünün ekoloji-coğrafi məlumatları qeyd olunmuşdur. Toplanma areallarının iqlim (dəniz səviyyəsindən hündürlüyü, yağıntının miqdarı və temperatur) göstəriciləri üzrə ekoloji məlumatları verilmişdir. Bu növün təyinedici cədvəli, sistematikası və bioekoloji xüsusiyyətləri haqqında məlumat göstərilmiş. Həmin taksonların Beynəlxalq Botaniki Nomenklatura əsasında prioritet adları, əsas sinonimləri, dünyada və o cümlədən Azərbaycanda yayılma arealları göstərilmişdir.

Açar sözlər: Azərbaycan,Aegilops tauschii, bioekoloji, sistemetik, növmüxtəlifliyi, yayılma.

БИОМОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВИДА *AEGILOPS TAUSCHII* L. РАСПРОСТРАНЕННОГО В РАЗЛИЧНЫХ ЕКОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ АЗЕРБАЙДЖАНА

РЕЗЮМЕ

В статье приводится информация об экспедициях, проведенных за 2009-2015 гг. в различных территориях Азербайджанской республики с целью исследования распространения вида ***Aegilops tauschii.*** На основе имеющихся литературных данных, гербарных материалов и мониторингов проведенных на природе были отмечены эко-географические данные вида ***Aegilops tauschii.*** Приведены экологические данные (высота над уровнем моря, количество осадков и температурные показатели) по ареалам сбора. Также приводятся таблица для определения этого вида, систематика и биоэкологические особенности. Указаны приоритетные названия этих таксонов на основе Международной Ботанической номенклатуры, основные синонимы, ареалы распространения в мире и, в том числе, в Азербайджане.

Ключевые слова: Азербайджан, ***Aegilops tauschii,*** биоэкология, систематика, разновидность, распространение.

Giriş

Aegilops tauschii Coss. (syn. *Ae. squarrosa* L., syn. *Triticum tauschii* (Coss.) Schmal. 2n = 14, DD) yumşaq buğdanın (*T. aestivum* L. em. Thell., 2n = 6x = 42, AABBDD) D genomunun əcdadı ol-

duğuna dair bir çox sübutlar vardır [21, 26]. *Aegilops* cinsinin mənşə mərkəsi orta şərq olmaqla diploid və poliploidləri əhatə edən 22 növdən ibarətdir [28]. Hazırda belə hesab olunur ki, buğdanın yaxşılaşdırılmasında *Ae. tauschii* –nin genofondu ən əhəmiyyətli genetic mənbə sayılır. Molekulyar müxtəliflik üzrə aparılan tədqiqatlar sübut etmişdir ki, bütün heksaploid buğda formaları D genomunun daşıyıcılarıdır [17].

Beləliklə, bu növün genetik müxtəlifliyi buğdanın adaptasiya və keyfiyyət göstəricilərinin yaxşılaşdırılması üçün geniş potensiala malikdir. *Aegilops tauschii*-nin yayılma mərkəzi Xəzər dənizinin Cənub və Qərbi olmaqla, bu növə Azərbaycanda, İranda, Türkiyənin Qərbində, Əfqanıstanın Şərqində və Çində rast gəlinir. Ədəbiyyat mənbələrində *Ae. tauschii*-nin müxtəlif forma və növaltılarının təsvirinin səbəbibu növüngeniş morfoloji variasiyaya malik olmasıdır. Eyiq [18]və daha sonralar Hammer[19] və Kilian[24]*Ae. tauschii*-nin2 növaltısını (ssp. *tauschii* və ssp. *strangulate* (Eig) Tzvel.) təsnif etmişdir. Həmçinin *Ae. tauschii* ssp. *tauschii*-inövaltısını 4 variasiyaya ayırmışdır:: var. *tauschii*, var. *meyeri* (Griseb.) Tzvel., var. *anathera* (Eig) Hammer və var. *paleidenticulata* (Gandilyan) Hammer. Bu növaltının diaqnostik xüsusiyyəti sünbülcüklərinin uzun və silindrik olmasıdır.Kihara və Tanaka [22]var. *tauschii* və var. a*nathera* arasında bir çox aralıq (intermadite form) formalar təsvir etmişdir. Onlar həmçinin *meyeri*-ni var. *tauschii* və var. *anathera* [28]arasındakı aralıq forma kimi təklif etmişlər. *Ae. tauschii* ssp. *strangulata* (Eig) Tzvelev növaltısı ssp. *tauschii*-ilə müqayisədə daha geniş polimorfizm nümayiş etdirir. Bu təsnifat van Slageren [28] və başqaları tərəfindən rəsmi olaraq təsdiq olunmamışdır. O bu bölgünü *Ae. tauschii*-nin müxtəlif formaları içərisində təsnifləşdirməyi üstün tutmuşdur. Qeyd etmək vacibdir ki, *Ae. tauschii* –nin növdaxili sistemləşdirilməsinə dair bu tip problemlər adətən bu növün Azərbaycan ərazisində rast gəlinən nümayəndələri ilə bağlıdır. Əminov və Əliyeva [2]qeyd edirlər ki, Azərbaycanda *Ae. tauschii* –nin növdaxili müxtəlifliyi və təkamülünün dərin və unikal təhlili tələb olunur. Hibridləşmə və buradan aralıq formaların əmələ gəlməsinə görə *tauschii* –nin fenotipik fərqliliyi hər zaman nəzərə çarpan deyildir [23, 17]. Bundan başqa göstərilir ki, *Ae. tauschii* –nin morfoloji variasiyaları molekulyar səviyyədə genetik müxtəliflik haqqında fikir söyləmək üçün istifadə oluna bilməz.

Tədqiqat işinin əsas məqsədi *Aegilops tauschii* növlərinə aid olan nümunələrin yayilmasinin mühit səraiti ilə əlaqəsini yoxlamaq və müxtəlif ekoloji ərazilərdə bu növlərin uyğunlaşma (adaptasiya) potensialını daha yaxsi basa düşməkdir. Həmçinin növün və onun formalarının ekoloji-coğrafi paylanmasi, onların toplanması, ekosistemin idarə edilməsi üçün informativ əhəmiyyət kəsb edir. Növün müxtəlif təbii forma və variasiyalarının öyrənilməsi və sistemləşdirilməsi kifayət qədər aktualdır. Bu baxımdan Azərbaycanda təbii sərvətlərin mühüm canlı hissəsi olan genetik biomüxtəlifliyin qorunması və davamlı istifadəsinə dair səmərəli və yeni istiqamətlərdə elmi tədqiqatlar aparılıması aktuallığı ilə diqqəti cəlb edir.

Tədqiqat metodu

Aegilops növlərinin mövcud vəziyyətinin (yayılması, ehtiyatları və s.) öyrənilməsi, toxum və herbari materiallarının toplanması məqsədilə Azərbaycanın müxtəlif bölgələrinə ezamiyyəyə gedilmiş və ekspedisiyalar təşkil edilmişdir. Tədqiqat zamanı fenoloji müşahidələrdən [3, 15] və ümumi qəbul olunmuş çöl geobotaniki üsullarından istifadə edilmişdir [8, 14]. Növlərin tədqiqi marşurut-kəşfiyyat üsulu ilə, ehtiyatının sıxlığı Krılova və Şreterin metodikalarndan [7] istifadə edilmişdir. Topladığımız toxum və herbari materialları "Mədəni bitkilərin genetik ehtiyatlarının mühafizəsi və səmərəli istifadəsinə dair qanun, fərmanlar, qərarlar, qaydalar, əsasnamələr 2 və 3 saylı əlavələrinə əsasən aparılmışdır [1].

Məqalədəki marşrutlar üzrə göstərilən temperatur və yağıntının miqdarları DİVA-Gis kompüter proqramındakı iqlim göstəricilərinə əsasən verilmişdir. İşdə müqayisəli morfoloji, sistematik, botaniki və digər metodlardan istifadə olunmuşdur. Toplanılan materialların dəniz səviyyəsinə görə hündürlüyü, coğrafi eni və coğrafi uzunluğu Garmin eTrex 20 modelli GPS-lə ölçülmüşdür. Materialların işlənməsi, təhlili, təyini və digər kameral işlər laboratoriya şəraitində həyata keçirilmişdir. Toxum və herbari nümunələrinin təyini, nomenklaturası van Slageren [28], Hammer [19]Eyiq[18] və Jukovski[16] əsərlərinə görə verilir. Toplanılmış herbari nümunələri Azərbaycan MEA Genetik Ehtiyatlar İnstitutunun Herbari Fondunda. Toxum materialı qorunub saxlanılması üçün isə AMEA Genetik Ehtiyatlar İnstitutunun Milli Genbankına təhvil verilmişdir.

Tədqiqat işinin müzakirəsi və onun nəticələri

Aegilops tauschiiCoss., Not. Crit. 2: 69. 1849;

Жуковский, 1928, Тр. прикл. бот. ген. сел. 18.(1): 547; Eig, 1929, Feddes Repert., Beih. 55: 88; Невский, 1934, Фл. СССР 2: 671; Гроссг, 1939, Фл. Кавк: 351; Гроссг, 1949, Опред. раст. Кавк. : 719; Карягин, 1950, Фл. Азерб. 1: 335; Цвелёв, 1976, Злаки СССР 157; Hammer, 1980, Feddes Repert. 91: 59; Мусаев, 1991, Злаки Азерб. : 49; Цвелёв, 2006, Консп. Фл. Кавк. 2 : 261; Əminov və Əliyeva, 2012, *Ae*.və *Tr*. cins. ara. qarş. gen. mün. :183;

Sinonim: *Ae. squarrosa* auct. non L. (1753); *Triticum tauschii* (Cosson) Schmalh., Fl. Mittl. Sudl. Russl. 2:652 (1897). Ic: Feddes Rep. Beih. 55: t. 4 f. d (1929), as *Ae. squarrosa* L.; Kulturpflanze 28:75, t. 12 (1980).

Morfoloji - diaqnostik xüsusiyyətləri: Birillikdir, çöxgövdəlidir, gövdələri 15 - 45 sm uzunluğundadır. Sünbülləri 4-10 sm uzunluğunda olub, ensiz silindrikdir, 5-13 sünbülcüklüdür, adətən, rudimentar sünbülcükləri olmur. Sünbülcük pulcuğunun yuxan kənarı kəsilmiş və qalınlaşmışdır, iti ucluğa malikdir. Alt çiçək pulcuğunun təpəsində iti ucluq vardır ki, o da uzunluğu 4 sm olan qılçığa çevrilir. Birinci və ikinci çiçəklər qılçıqlı olduqda, üçüncü çiçək də qısa qılçığa malik olur. Təpə sünbülcüyünün alt çiçək pulcuğunun qılçığı 5,5 sm-ədək uzunluqda olub, 1-2 yan dişciyə malikdir, ya da heç dişciyi olmur. Dənləri çiçək pulcuqlarına bitişikdir. Xromosom 2n=2x=14, Genomu **D.** May ayında çiçəkləyir -İyun (İyul) aylarında toxum verir.

Növdaxili taksonların fərqləndirilməsi üçün bizim tərəfmizdən aşağıdakı əlamətlər istifadə edilmişdir:

- sünbülcüyün forması;
- sünbülcük pulcuğunun yuxarı kənarının quruluşu;
- sünbülcük pulcuğunun uzunluğunun eninə nisbəti;
- sünbülcük pulcuğunun səthinin xarakteri;
- sünbülün qılçıqlılığı;
- rudimentar tilin olması;
- çiçək pulcuqlarının uzunluğu;
- sünbülcük pulcuqlarının rəngi;

Növmüxtəliflərinin təyinedici cədvəli

1. Sünbüllər təshebvaridir, sünbülcüklər doludur, qabarıqdır; sünbülcük pulcuqlarının uzunluğu onların eninə bərabər və yaxud bir az böyükdür .....**subsp. *strangulata*** (Eig) Tzvel.

2. Sünbül silindrikdir, sünbülcüklər uzunsov – silindrikdən tutmuş zəif şişkin olurlar; sünbülcük pulcuqlarının uzunluğu enlərini əhəmiyyətli dərəcədə ötür..... .....**subsp. *tauschii***

2.1. Sünbülcük pulcuqlarının kənarları enli dişiciklidir, sünbülün ucunda qılçıqlıdır, rudiment halda til mövcuddur.....**var. *paleidenticulata*** Gandiljan (Hammer)

2.2. Sünbülcük pulcuqlarının kənarları qalınlaşmış, hamar və yaxud dalğavaridir, bəzən bir neçə enli dişciklidir; Sünbül və sünbülcüklər nazikdirlər (4-8 sünbülcüklü), sünbülcüklər uzunsov-silindrikdir, sünbüldəki sünbülcüklər müqayisədə azdır.....**var. *meyeri*** (Griseb.) Tzvel.

2.3. Sünbülcük pulcuqlarının kənarları qalınlaşmış, hamar və yaxud dalğavaridir, bəzən bir neçə enli dişciklidir; Sünbüllər daha güclü, sünbülcüklər iridirlər. Çiçək pulcuqları qılçıqsızdır.....**var. *anathera*** (Eig) Hammer

2.4. Sünbülcük pulcuqlarının kənarları qalınlaşmış, hamar və yaxud dalğavaridir, bəzən bir neçə enli dişciklidir; Sünbüllər daha güclü, sünbülcüklər iridir; Çiçək pulcuqları qılçıqlıdır.....**var. *tauschii***

2.4.1. Pulcuqlar əsasən ağ rənglidir.....**f. *tauschii***

2.4.2. Pulcuqlar əsasən qırmızımtıl rənglidir.....**f. *ferruginea*** (Popova) Hammer

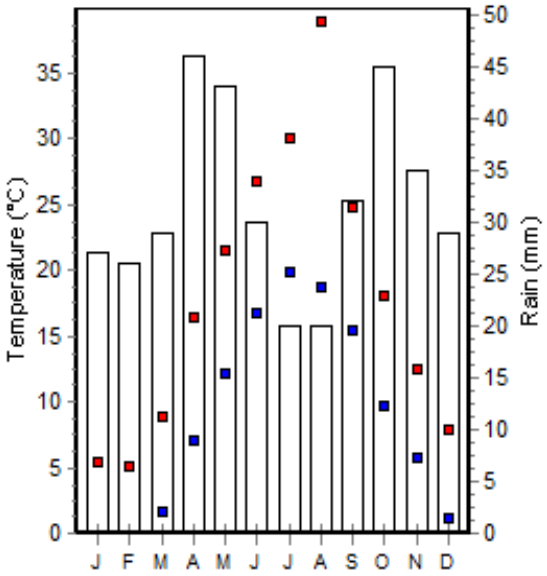
2.4.3. Pulcuqlar əsasən qəhvəyi rənglidir.....**f. *brunnea*** (Popova) Hammer

2.5. Bitki xırda ölçülü, 2-3 gövdəli olur; hər sünbül 2-3 sünbüllüdür; Sünbülün uzunluğu 40 mm – dən çox olmur, sünbülcüyün uzunluğu 4 mm və eni isə 2-2.5 mm olur; Sünbülün əsasında 2 rudumentar sünbülcük yerləşir.....**var. *salinum*** Zhuk.

Aegilops cinsinin sistematikasının uzun öyrənilmə tarixinə baxmayaraq, Ae. tauschii yarımnövlərinin konstitusiyası hələ də tam aydın öyrənilməmişdir. Eyiq[18] növ daxilində iki yarımnöv ayırd etmişdir: subsp. strangulata Eig (sünbülləri muncuq düzümünə bənzəyir) və subsp. eusquarrosa Eig (= subsp. tauschii Hammer) (sünbülləri silindrikdir). Lakin bu yarımnövlər arasında çoxlu aralıq formalar da mövcuddur ki, onlan bu yarımnövlərdən hər hansı birinə aid etmək mütəxəssislər üçün xeyli çətinlik törədir [20, 25]. Yaaska[21] subsp. strangulatanın morfoloji cəhətdən çox müxtəlif olub, Şərqi Ermənistan, Azərbaycan (o cümlədən, Naxçıvan), Şimali İran və Türkmənistanda (Şərqi Kopetdağ) geniş yayıdığını göstərmiş, Tanaka [27] həmin yarımnövə yalnız sünbülləri aydın şəkildə muncuq düzümünə bənzəyən və İranın Hirkan deyilən ərazisi yaxınlığında Xəzər dənizinin cənub-şərq sahilləri boyunca məskunlaşan bitkiləri aid etmişdir.

Tauşi buğdayıotu demək olar ki, bütün Azərbaycanda yayılmışdır, müxtəlif dövlərdə ekspedisiyalar nəticəsində Azərbaycanın ayrı-ayrı bölgələrindən toplandığına dair məlmatlar mövcuddur. Dəniz səviyyəsindən aşağıda yerləşən yarımsəhradan (Abşeron) başlayaraq, Arandan tutmuş orta dağ qurşağına qədər demək olar ki, bütün rayonlarda rast gəlinmişdir. Böyük Qafqaz və Talış dağlarının döşünədək bütün müşahidə aparılmış rayonlarda geniş yayılmışdır. *Ae. tauschii*Azərbaycanda quru təpələr olan hər yerlərdə və rütubətli iqlimi olan yerlərdə daha çox yayımışdır. Adətən, dənli bitkilərin əkin sahələrinin kənarında təsadüfi hallarda isə tarlanın içərisinə girir.

Sxem 1. Aylar üzrə temperatur, coğrafi enlik və coğrafi uzunluq, yağıntının miqdarı və dəniz səviyyəsindən hündürlük göstəriciləri



Maximum temperatur göstəricisi **(T_{max})**
Minimum temperatur göstəricisi **(T_{min})**
Aylar üzrə yağıntının göstəricisi **(mm)**

Ekspesisyalarımız nəticəsində Azərbaycanda bu növün (*Bakı, Qobustan, Şamaxı, Ağsu, İsmayıllı, Qəbələ, Oğuz, Şəki, Zaqatala, Xızı, Siyəzən, Şabran, Quba, Qusar, Xudat, Lənkəran, Lerik, Masallı, Cəlilabad, Yardımlı, Naxçıvan-Babək, Şahbuz, Culfa, Ordubad, Ağcəbədi, Gəncə, Tovuz, Şəmkir, Ağstafa*) rayonları üzrə müxtəlif forma və variasiyalara aid toxum və herbari toplanılmışdır. Səhra və yarımsəhrə formasiyalarından, bağlardan, yolların ətrafında və dincə qoyulmuş torpaqlardan toplanmışdır.

x:48.97006 y:41.20427 alt:137
worldclim_2-5m

	T*min*	**T*max***	**Rain**
Jan	-1.4	5.5	27
Feb	-1.2	5.1	26
Mar	1.7	8.9	29
Apr	7	16.5	46
May	12.2	21.5	43
Jun	16.7	26.8	30
Jul	19.8	30	20
Aug	18.8	38.9	20
Sep	15.4	24.8	32
Oct	9.7	18.1	45
Nov	5.7	12.5	35
Dec	1.1	7.8	29
Year	**8.8**	**18.0**	**382**

Şəkil 1.*Ae. tauschii* **var. *salinum*** Zhuk.

Tədqiqat ərazilərindən (marşrutlar üzrə) toplanılan *Ae.tauschii* növlərinin iqlim göstəriciləri əsasında ekoloji qiymətləndirməsi zamanı *Min* hündürlük üzrə Xudat rayonu, Nabran və Müxdədir kəndi(-15 m) və *Max* hündürlük üzrə Naxçıvan, Ordubad rayonu Tivi kəndi ərazisində (1941 m) müəyyən edilmişdir. Orta illik yağıntının miqdarına görə *Ae.tauschii* növləri *Min* yağıntı üzrə (274 mm) Bakı, Qurd qapısının yanı ərazisindən, *Max* yağıntı üzrə isə (997 mm) Lənkəran şəhərindən toplanıımışdır. Ən soyuq temperatur yanvar ayı üzrə Min_1 – Mistan kəndindən(-8.4 ^{o}C), ən isti temperatur Max_7 iyul ayında Babək rayon ətrafı (34.3 ^{o}C) müşahidə olunur. *Min* orta illik temperatur Mistan kəndində müşahidə olunur(7.0 ^{o}C), *Max* orta illik Ağstafa, Xətai kəndi; Şəki, Küdürlü kəndi; Masallı, Sərcuvar kəndi və Masallı, Musaküçə kəndində(14.2^{o}C) olmuşdur. Məlum olmuşdur ki, müxtəlif hündürlük, yağıntının miqdari, orta illik temperaturdan asılı olaraq *Aegilops* növlərinin yayılma arealları fərqlidir.

Qeyd etməliyik ki, yalnız Qobustan rayonundan *Ae. tauschii* **var. *salinum*** Zhuk. Toplanılmışdır (Şıkil 1.) *Sxem 1*-də isə bu marşrutun aylar üzrə temperatur, coğrafi enlik və coğrafi uzunluq, yağıntının miqdarı və dəniz səviyyəsindən hündürlük göstəriciləri göstərilmişdir.

Beləliklə, tədqiqat zamanı topografiq göstəricilər olan əsas iqlim tipləri qeyd olunmuş və müəyyən edilmişdir ki, *Ae.tauschii* növləri 11 iqlim tipindən 7 sində (1.*Qışı mülayim, yayı quraq isti keçən yarımsəhra və quru-çöl iqlimi; 2.Qışı soyuq, yayı quraq isti keçən yarımsəhra və quru-çöl iqlimi; 3.Qışı quraq keçən mülayim-isti iqlim; 4.Yayı quraq keçən mülayim-isti iqlim; 5.Yağıntıları təxminən bərabər paylanan mülayim-isti iqlim; 6.Yayı quraq keçən soyuq iqlim; 7.Qışı quraq keçən soyuq iqlim;***)** rast gəlinmişdir. Bizim tədqiqatların nəticəsinə görə yağıntının miqdarı çox olan yerdə *Aegilops*ların yayılma miqdarı azalır. Bu onların kserofit və mezo-kserofit bitkilər olması ilə əlaqədardır. Həmçinin qeyd olunmuş torpaq tipləri əsasında belə qənaətə gəlmək olar ki, *Çimli dağ-çəmən; Bozqır dağ-çəmən; Qonur dağ-meşə; Sarı-qonur dağ-meşə; Qəhvəyı dağ-meşə; Dağ-boz qəhvəyi; Dağ-şabalıdı (boz-qəhvəyı); Psevdopodzollu-sarı; Şabalıdı (boz-qəhvəyi); Boz-çəmən; Boz-qonur; Çəmən-meşə, tuqay;* torpaqlarda bu növ daha geniş yayılmışdır.

Adətən növ egilopsun digər növləri ilə birlikdə rast gəlinir. Lakin təkcə bir *Ae. tauschii* növü özündə birləşdirən fitosenozlar tapmaq mümkündür. Azərbaycanda *Ae. tauschii* eyni arealda

bitən bütün egilops növləri birdən yeddiyə qədər populyasiyada tapılmışdır. Adətən bunövü *Ae. cylindrica* və *Ae. triuncialis* ilə birlikdə və ya onlardan biri ilə tapmaq mümkündür. Xüsusilə aranda və dağətəklərində daha çox bitir.

ƏDƏBİYYAT SİYAHISI

1. Əkpərov Z.İ. (2014) Mədəni bitkilərin genetik ehtiyatlarının mühafizəsi və səmərəli istifadəsinə dair. Qanun, fərmanlar, qərarlar, qaydalar, əsasnamələr. Bakı – "Təknur" nəşriyyatı. 168 səh.
2. Əminov N.X., Əliyeva A.C. (2012) Aegilops L. və Triticum L. cinsləri arasında qarşılıqlı genetik münasibətlər. Bakı: Elm, 480 səh.
3. Бейдеман, И. Н., & Галазий, Г. И. (1974). Методика изучения фенологии растений и растительных сообществ. Наука, Сибирское отд-ние
4. Гроссгейм, А. А. (1939). Флора Кавказа (Vol. 2).
5. Гроссгейм, А. А. (1949). Определитель растений Кавказа. Советскаиа Наука.
6. Карягин И.И. (1950) Флора Азербайджана. Том 1. Polypodiaceae. Баку: Изд-во АН Азербайджанской ССР. — 370 с.:
7. Крылова, И. Л., & Шретер, А. И. (1971). Методические указания по изучению запасов дикорастущих лекарственных растений. М.: ВИЛР, 31.
8. Лавренко, Е. М. (2013). Полевая геоботаника. Рипол Классик
9. Мусаев, С. Г. (1991). Злаки Азербайджана. Баку: Элм.
10. Невский, С. А. (1934). Ячменевые. Hordeeae. Вл Комаров (гл. ред.), Флора СССР, 2, 590-728.
11. Флоры Кавказа, К. (2006). Отв. ред. Тахтаджян АЛ–С-Пб.: Изд-во Санкт-Петербургского университета, 347-356.
12. Цвелев, Н. Н. (1971). Заметки о злаках флоры СССР. Новости сист. высш. раст, 8, 65-66.
13. Цвелев, Н. Н. (1976). Злаки сссР. Рипол Классик.
14. Шенников, А. П. (1938). Методика геоботанических исследований лугов и луговых пастбищ. Методика полевых геоботанических исследований.-М.-Л.: Изд. АН СССР, 87-112.
15. Шульц, Г. Э. (Ed.). (1966). Методы фенологических наблюдений при ботанических исследованиях. Наука.
16. Жуковский П. М. (1928) Критико-систематический обзор видов рода Aegilops L. //Тр. по прикл. бот. ген. и селек.. Т. 18. № 1. С. 417-609.
17. Dvorak, J., Luo, M. C., Yang, Z. L., & Zhang, H. B. (1998). The structure of the Aegilops tauschii genepool and the evolution of hexaploid wheat.Theoretical and Applied Genetics, 97(4), 657-670.
18. Eig, A. (1929). Monographisch-kritische Ubersicht der Gattung Aegilops.Repert. Spec. Nov. Regni Veg., 55, 1-228.
19. Hammer, K. (1980). Vorarbeiten zur monographischen darstellung von wildpflanzensortimenten: Aegilops L. Die Kulturpflanze, 28(1), 33-180.
20. Jaaska, V. (1981). Aspartate aminotransferase and alcohol dehydrogenase isoenzymes: Intraspecific differentiation inAegilops tauschii and the origin of the D genome polyploids in the wheat group. Plant Systematics and Evolution, 137(4), 259-273.
21. Kihara, H. (1944). Discovery of the DD-analyser, one of the ancestors of Triticum vulgare. Agric Hortic, 19, 13-14.
22. Kihara, H., & Tanaka, M. (1958). Morphological and physiological variation among Aegilops squarrosa strains collected in Pakistan, Afghanistan and Iran. Preslia, 30, 241-251.
23. Kihara, H., K. Yamashita, and M. Tanaka, (1965) Morphological, physiological, genetical and cytological studies in Aegilops and Triticum collected from Pakistan, Afghanistan and Iran. Results of The Kyoto University Scientific Expedition to The Karakoram and Hindukush, 1955, 1: 1-118.
24. Kilian, B., Mammen, K., Millet, E., Sharma, R., Graner, A., Salamini, F., ... & Özkan, H. (2011). Aegilops. In Wild crop relatives: genomic and breeding resources (pp. 1-76). Springer Berlin Heidelberg.
25. Lagudah, E. S., & Halloran, G. M. (1988). Phylogenetic relationships of Triticum tauschii the D genome donor to hexaploid wheat. Theoretical and Applied Genetics, 75(4), 592-598.

26. McFadden, E. S., & Sears, E. R. (1946). The origin of Triticum spelta and its free-threshing hexaploid relatives. Journal of Heredity, 37(4), 107-116.
27. Tanaka, M. (1983). Geographical distribution of Aegilops species based on the collections at the Plant Germ-plasm Institute, Kyoto University. InProceedings of the sixth International Wheat Genetics Symposium/edited by Sadao Sakamoto. Kyoto: Plant Germ-Plasm Institute, Faculty of Agriculture, Kyoto University, 1983.
28. Van Slageren, M. W. (1994). Wild wheats: a monograph of Aegilops L. and Amblyopyrum (Jaub. & Spach) Eig (Poaceae). Wageningen Agricultural University Papers, (94-7).

JOURNAL OF BAKU ENGINEERING UNIVERSITY - CHEMISTRY AND BIOLOGY
2017. Volume 1, Number 1 Pages 75-78

UOT 660.63.726

SYNTHESIS AND RESEARCH OF DIESTER OBTAINED ON THE BASE OF CAPRIL ACID AND MONOESTERS OF PROPYLENE ACID DIPHENOLOLPROPANE IN THE PRESENCE OF IONIC LIGUIDS CATALYST

PEÇORIN KƏRIMOV, OLMAS ƏLƏSGƏROVA, SƏYYARƏ ƏLIYEVA, HOUMAAN FARZANEH, ELNARƏ QULIYEVA

AMEA-nın akad. Y.H.Məmmədəliyev ad. Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu

Bakı / AZƏRBAYCAN

aykaza@mail.ru

ABSTRACT

İn the presence of ionics liquids catalyst on the base of capril acid and monoesters of propylene acid dipheno lolpropane taken in ratio of alcohol: acids 1,05:2 mole in amount of 3,0 mass.% at the temperature 80-90°C and duration of the reaction 4-5 hours, and monoester of propylene acid diphenololpropone were synthesized diester with high yield. The yield of purposely product is 85-90% an shown optimum conditions. Physicochemical index of obtained diester have been determined and their identification was proved by the spectral method. Synthesised diester had been tested with the aim of determination of thermooxide stability of diesel fuel. It was proved that these diester enhanced the thermooxide stability of fuel and could be used in the capasity of antioxidant for them.

Keywords: capril acid, monoester, catalyst, ionic liquid, esterification, ester, disele fuel.

İON MAYESİ 1,4-DİMETİLPİPERAZİNDİHİDROSULFAT KATALİZATORUNUN İŞTİRAKI İLƏ KAPRİL TURŞUSU VƏ DİFENİLOLPROPANIN PROPİLEN OKSİDİNİN MONOEFİRİ ƏSASINDA DİEFİRİNİN SİNTEZİ VƏ TƏDQİQİ

XÜLASƏ

Məqalədə ion mayesi 1,4-dimetilpiperazindihidrosulfat katalizatorunun iştirakı ilə (1,4-DMPDS) kapril turşusu və difenilolpropanın propilen oksidinin monoefiri əsasında dikapril efiri (spirt:turşu 1,05:2 nisbətində), 80-90°C temperaturda, 4-5 saat müddətində sintez edilmişdir. Göstərilmiş optimal şəraitdə məqsədli məhsulun çıxımı 85-90% təşkil edir. Diefirin fiziki-kimyəvi göstəriciləri təyin edilmiş və spektral üsullarla identifikasiya olunmuşdur. Sintez olunmuş diefirin dizel yanacağının termooksidləşmə stabilliyini yaxşılaşdıran antioksidant aşqarı kimi sınağı keçirilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, bu diefir dizel yanacağında antioksidant kimi tətbiq oluna bilər.

Açar sözlər: kapril turşusu, difenilolpropanın propilen oksidinin monoefiri, katalizator, ion mayesi, efirləşmə, mürəkkəb efir, dizel yanacağı.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭФИРА, ПОЛУЧЕННОГО НА ОСНОВЕ КАПРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И МОНОЭФИРА ПРОПИЛЕН ОКСИДА ДИФЕНИЛОЛПРОПАНА В ПРИСУТСТВИИ ИОНОЖИДКОСТНОГО КАТАЛИЗАТОРА

РЕЗЮМЕ

В присутствии ионножидкостного катализатора на основе каприловой кислоты и моноэфира пропилен оксида дифенилолпропана взятого в соотношении спирт:кислота 1,05:2 моль в количестве 2,0 мас.% при температуре 80-90°C и продолжительности реакции 4-5 часов был синтезирован диэфир с высоким выходом. Определены физико-химические показатели полученного диэфира, а идентификация была доказана спектральным методом. Синтезированный диэфир испытан с целью определения термоокислительной стабильности дизельного топлива. Доказано, что этот диэфир улучшает термоокислительную стабилность топлива и может быть применен в качестве антиоксиданта к ним.

Ключевые слова: каприловая кислота, моноэфир оксид пропилена дифенилолпропана, катализатор, ионная жидкость, этерификация, сложный эфир, дизельное топливо.

Giriş

Müasir dövrdə dizel yanacaqlarının keyfiyyətinə qoyulan tələblərin sərtləşməsi, ona əlavə olunan aşqar və əlavələrin tətbiq sahələrinin genişləndirilməsinə gətirib çıxartmışdır. Avro-4 və

Avro-5 standartlarının tələblərinə cavab verən dizel yanacaqlarının istismar xassələrini yaxşılaşdırmaq məqsədi ilə mütləq onların keyfiyyətinə müsbət təsir göstərən aşqarlardan istifadə etmək lazımdır.

Ədəbiyyat materiallarının araşdırılması zamanı müəyyən olunmuşdur ki, alifatik karbon turşularının bir- və çoxatomlu spirtlərlə efirləşməsi reaksiyasından alınan mürəkkəb efirlər molekul kütləsindən asılı olaraq həlledici, amorf polimerlərdə plastifikator və sintetik yağlar kimi istifadə olunurlar.

Müəlliflər laboratoriya şəraitində valerian turşusu əsasında 1,3-butandiolun monoefirini sintez etmiş, optimal şəraiti tapmış və MATLAB-7 kompüter proqramı vasitəsi ilə efirləşmə reaksiyasının riyazi statistika üsulu ilə tədqiqini öyrənmişlər [1].

Müxtəlif modifikasiyalı və dispersli nanokatalizatorların (nano-TiO_2) iştirakı ilə mülayim şəraitdə (80-90^oC), qısa müddətdə (2-3 saat) yüksək çıxımla (90-98%) təbii-və sintetik neft turşularının mürəkkəb efirləri sintez edilmiş, xassələri öyrənilmiş və onların praktiki cəhətdən faydalı katalizatorlar olduğu bir daha sübut olunmuşdur [2].

Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun "Maye fazada oksidləşmə" laboratoiyasının əməkdaşları propilenqlikolun təbii klinoptilolit və seolit katalizatorlarının iştirakında yağ-, təbii naften-, tsikloheksen karbon turşularının bir sıra mono- və diefirlərini sintez etmişlər [3].

Tədqiqatçılar yüksək dispersli heterogen katalizatorların aktivliyini karbon turşularının efirləşməsi reaksiyalarında öyrənmiş və hissəciklərinin ölçüsü kiçik olan katalizatorların efirləşmə reaksiyalarında daha məqsədəuyğun olduğunu müəyyən etmişlər [4].

NKPİ-nin əməkdaşları neft turşusunun duzlarının katalitik iştirakı ilə dietilenqlikolun alkil efirlərinin səmərəli alınma üsulunu işləyib hazırlamış, mono- və diefirlərin xassələrini öyrənmiş, həmçinin analitik və spektral üsullarla həmin efirləri analiz etmişlər [5].

Alimlər nano-TiO_2 (P-25, dispersliyi-25 nm) katalizatorunun iştirakı təbii neft turşusu əsasında C_9-C_{11} alifatik spirtlərin mürəkkəb efirlərini sintez edib, xassələrini tədqiq etmişlər [6].

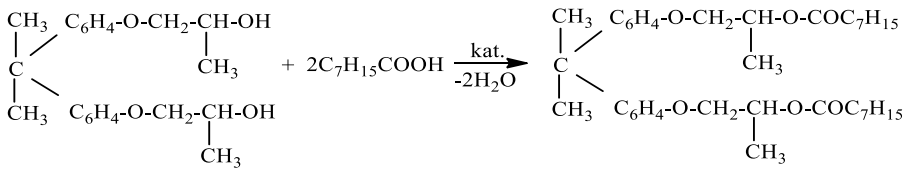
Deyilənləri nəzərə alaraq, məlum metodlardan istifadə etməklə yeni diefir sintez edilmişdir. Tədqiqatları aparmaq üçün lazım olan xammalların fiziki-kimyəvi göstəriciləri cədvəl 1-də verilmişdir:

Cədvəl 1. Xammalların fiziki-kimyəvi göstəriciləri

Maddələrin adı	Qaynama temperaturu, ^oC	Sıxlıq, d_4^{20}, kq/m^3	Şüasındırma əmsalı, n_D^{20}	Turşu ədədi, mq KOH/q
Kapril turşusu	237,5	918,8	1,4214	338,0
Difenilolpropanın propilen oksidinin monoefiri	–	1031,5	1,4902	0,050

Təcrübi hissə

İon mayesi 1,4-dimetilpiperazindihidrosulfat katalizatorunun iştirakında kapril turşusu və difenilolpropanın propilen oksidinin monoefiri əsasında efirləşmə reaksiyaları aparılmış dikapril efiri sintez edilmiş, optimal şəraitləri öyrənilmişdir. Efirləşmə aşağıdakı reaksiya üzrə aparılmışdır:



Texniki elektrik qızdırıcısı, qarışdırıcı, termometr, Din-Stark suayrıcısı ilə təchiz olunmuş üçboğazlı reaksiya kolbasına 138,0 q (0,2 mol) kapril turşusu, 10,5 q (0,105 mol) difenilolpropanın propilen oksidinin monoefiri (monoefir 0,05 mol artıq götürülür), katalizator 0,6 q ion mayesi (turşuya görə-2%.kütlə), 100 ml benzol yerləşdirilir. Reaksiyada temperatur rejimi 80-90^{o}C intervalında saxlanılır və 4-5 saatdan sonra reaksiya başa çatır. Reaksiya zamanı 3,6 q su ayrılır. Reaksiya qurtardıqdan sonra reaksiya məhsulu distillə aparatında atmosfer və vakuumda qovularaq fraksiyalara ayrılmışdır. Diefirin çıxımı 85-90% təşkil edir.

İon mayesi katalizatorunun iştirakında kapril turşusu və difenilolpropanın propilen oksidinin monoefiri əsasında alınan diefirin çıxımının katalizatorun miqdarından, reaksiyaya daxil olan komponentlərin nisbətindən və zamandan asılılığı cədvəl 2-də verilmişdir.

Cədvəl 2. Sintez olunmuş diefirin optimal şəraitinin tapılması

Spirt:turşu	1,4-DMPDS katalizatoru, % kütlə	Reaksiyanın aparılma müddəti, saat	Efirin çıxımı, % (nəzəri çıxıma görə)
1:1	0,1	1,0	30,2
1:1	0,5	2,0	35,0
1:1	1,0	3,0	40,5
1:1	1,5	4,0	50,2
1:1	2,0	5,0	65,2
1:1	2,5	6,0	65,7
0,105:0,02	2,0	4-5	30,2
0,105:0,04	2,0	4-5	40,1
0,105:0,06	2,0	4-5	50,5
0,105:0,08	2,0	4-5	70,2
0,105:0,2	2,0	4-5	90,0
0,105:0,22	2,0	4-5	90,1
0,0205:0,2	2,0	1,0	30,5
0,0405:0,2	2,0	2,0	45,2
0,0605:0,2	2,0	3,0	54,7
0,0805:0,2	2,0	4,0	82,5
0,105:0,2	2,0	5,0	90,0
0,125:0,2	2,0	6,0	90,2

Cədvəl 2-dən göründüyü kimi diefirin maksimal çıxımı (90,2%) 80-90^{o}C temperaturda, 4-5 saat müddətində, ion mayesi katalizatoru turşuya nəzərən 2%.kütlə miqdarında müşahidə olunmuşdur. Sintez olunmuş diefirin quruluşu Almaniyanın "Bruker" firmasının "ALPHA" İQ-Furye spektrometrində çəkilmiş və aşağıdakı udma zolaqlarında müşahidə olunmuşdur:

Əvəzolunmuş benzol nüvəsinə 697, 736, 829 sm^{-1}, OH qrupunun O-H rabitəsinin deformasiya və valent rəqslərinə 1011, 3468 sm^{-1}, mürəkkəb efirin C-O-C rabitəsinə 1249, 1295 sm^{-1}, C-O əlaqəsi 1098 sm^{-1}, CH_3 və CH_2 qruplarının C-H rabitəsinin deformasiya və valent rəqslərinə 1374, 1454, 2868, 2927, 2966 sm^{-1}, benzol həlqəsinə 1509 sm^{-1}, aromatik karbohidrogenlərin C=C əlaqəsinə 1608 sm^{-1}, aromatik karbohidrogenlərin =CH qrupunun C-H rabitəsinə 3034 sm^{-1}, mürəkkəb efirin C=O əlaqəsinə 1734 sm^{-1} zolaqları uyğun gəlir.

Analoji şəraitdə ZnO katalizatorunun iştirakilə də yüksək çıxımla (85-90%) dikaprilat efiri sintez olunmuş, xassələri öyrənilmiş, fiziki-kimyəvi göstəriciləri təyin olunmuş və cədvəl 3-də göstərilmişdir.

Cədvəl 3. Sintez olunmuş diefirin bəzi fiziki-kimyəvi göstəriciləri.

Diefirin adı	Şüasındırma əmsalı, n_D^{20}	Sıxlıq, d_4^{20},kq/m^3	Turşu ədədi, mq KOH/q	40^{o}C-də özlülük, mm^2/san,
Dikaprilat efiri	1,4595	1007,2	1,17	105,98

Sintez olunmuş dikaprilat efiri antioksidant kimi dizel yanacağına əlavə olunmuş, onun termooksidləşmə stabilliyi ЛСАРТ aparatında 120°C-də 4 saat müddətində Cu lövhənin iştirakı ilə sınağı aparılmış və nəticələr cədvəl 4-də verilmişdir:

Cədvəl 4. Dizel yanacağında antioksidant kimi yoxlanılan diefirin nəticələri: efirin miqdarı 0,004%

Adları	Termooksidləşmə stabilliyinin təyini, çöküntünün miqdarı, mq/100 ml yanacaqda	Sıxlıq, 20°C-də, kq/m^3	Ümumi kükürdün miqdarı, %	Setan ədədi
Hidrotəmizlənmiş dizel yanacağı	2,1	848,0	0,0118	45
Dikapril efiri	0,0	848,0	0,0118	45

Beləliklə, ilk dəfə olaraq ion mayesi (1,4-DMPDS) katalizatorun iştirakında kapril turşusu və difenilolpropanın propilen oksidinin monoefiri əsasında diefir sintez edilmiş, onların fiziki-kimyəvi göstəriciləri təyin olunmuşdur. Diefirin dizel yanacağında termooksidləşmə stabilliyi təyin olunmuş və müəyyən edilmişdir ki, hidrotəmizləmə prosesindən alınan dizel yanacağına diefiri antioksidant kimi 0,004% qatılıqda əlavə etdikdə çöküntünün miqdarı 100 ml yanacaqda 2,1 mq-dan 0,0 mq-a qədər azaldığından, ondan dizel yanacağı üçün antioksidant kimi istifadə etmək olar.

Nəticə

1. İlk dəfə olaraq ion mayesi 1,4-difenilpiperazindihidrosulfat katalizatoru iştirakında kapril turşusu və difenilolpropanın propilen oksidinin monoefiri əsasında diefir sintez edilmiş, optimal şəraiti öyrənilmiş, fiziki-kimyəvi göstəriciləri təyin olunmuşdur.
2. Diefirin sintez edilmiş şəraitində, analoji olaraq ZnO-i (2% kütlə ,turşuya görə) katalizatorunun iştirakında da təcrübələr aparılmış və efirin çıxımı 85-90% təşkil etmişdir.
3. Sintez edilmiş diefirin hidrotəmizləmə prosesindən alınan dizel yanacağında antioksidant aşqarı kimi istifadəsinin mümkünlüyü müəyyən edilmişdir.

ƏDƏBİYYAT

1. Садиева Н.Ф., Искендерова С.А., Зейналов Э.Б. и др. *Нано-катализ этерификации алифатических спиртов и нафтеновых кислот* //Азербайджанское Нефтяное Хозяйство 2009, №3, с. 57-61.
2. Зейналов Э.Б. , Искендерова С.А., Керимов П.М. и др. *Изучение каталитической активности высокодисперсных гетерогенных катализаторов в реакциях получения сложных эфиров* /Российский Конгрес по катализу "Росскатализ" 3-7 октябр 2011 г. Москва, с. 227.
3. Искендерова С.А., Садиева Н.Ф. , Зейналов Э.Б. и др. *Разработка метода синтеза тоно-и симметричных диетиленгликолевых эфиров жирных кислот* //Процессы Нефтехимии и нефтепереботки, 3(6), 2015, с. 3-8.
4. Магеррамова Ш.Н., Аббасов В.М., Нуриев Л.Т. и др. *Синтез эфиров на основе средней фракции природных нафтеновых кислот* /Материалы VII Бакинской Международных Мамедалиевской Конференции по Нефтехимии, 2012, 3-6 октября, с. 347.
5. Искендерова С.А., Садиева Н.Ф. , Зейналов Э.Б. и др. *Разработка метода синтеза тоно-и симметричных диетиленгликолевых эфиров жирных кислот* //Процессы Нефтехимии и нефтепереботки, 3(6), 2015, с. 3-8
6. Садиева Н.Ф., Искендерова С.А., Зейналов Э.Б. и др. *Нано-катализ этерификации алифатических спиртов и нафтеновых кислот* //Азербайджанское Нефтяное Хозяйство 2009, №3, с. 57-61

JOURNAL OF BAKU ENGINEERING UNIVERSITY - CHEMISTRY AND BIOLOGY
2017. Volume 1, Number 1 Pages 79-86

UOT:557.3.043

THE ELECTROPHYSIOLOGICAL ANALYSIS OF THE CONTEMPORANEOUS PERFORMANCE ON ION TRANSPORT PROPERTIES OF PLASMA MEMBRANES OF PLANT CELLS

A. HASANOVA[1], S. RAGIMOVA[2], Sh. NAJAFALIYEVA, P. ALIEVA, N. MUSAYEV

Department of Biophysics and Molecular Biology, Baku State University,

[1]Institute of Botany, National Academy of Science,

Baku / AZERBAIJAN

[2]Azerbaijan State Agrarian University

Ganja / AZERBAIJAN

ahasanova89@gmail.com

ABSTRACT

In this work was presented the critical analysis of the contemporaneous performance on structure- functional organizations components of primary active transport systems of plasma membranes of plant cells: K^+-channels and ATPase. The problematical aspects of investigations of conformation properties and functional activity of two type K^+-channels and transport proton ATPases were established. There were presented the new informations about non-selective cation channels which play the role of the component of the primary active transport. Informations about the change of structure- polarization properties of the plasma membrane during the change of the elektrogen activity of transport ATPase and the K^+-channels blocking the effect of exogenous modifiers also were presented. The work contains the posing of case and investigation plan for solution of existing problems of structure- functional organizations of components of primary active transport systems of plasma membranes.

Key words: plasmatic membrane, the system of primary active transport, K^+-channels, nonselective cation channels, proton ATPases.

BİTKİ HÜCEYRƏLƏRİNİN PLAZMATİK MEMBRANININ DAŞIMA XÜSUSİYYƏTLƏRİ BARƏDƏ MÜASİR TƏSƏVVÜRLƏRİN ELEKTROFİZİOLOJİ TƏHLİLİ

XÜLASƏ

Məqalədə bitki hüceyrələrinin plazmatik membranının ilkin aktiv daşıma sisteminin əsas komponentlərinin: K^+-kanalları ve ATFazanın struktur-funksional xüsusiyyətləri barədə müasir təsəvvürlərin tənqidi təhlili verilmişdir. Plazmatik membranın K^+-kanallarının iki tipi və proton ATF-azlarının komformasiya və struktur xüsusiyyətlərinin tədqiqat nəticələrinin problematik məqamları müəyyənləşdirilmişdir. İlkin aktiv daşınmanın komponenti rolunu oynayan qeyri-selektiv kation kanalları barədə yeni məlumatlar təqdim olunmuşdur. Həmçinin, nəqliyyat ATFazasinin elektrogen aktivliyinin dəyişməsi və müvafiq modifikatorların ekzogen təsiri nəticəsində K^+-kanallarının bloklanması zamanı plazmatik membranın struktur-polyarizasiya xüsusiyyətlərinin dəyişməsi haqqında məlumatlar təqdim edilmişdir. Təqdim olunan işdə plazmatik membranın ilkin aktiv daşınma sisteminin komponentlərinin struktur-funksional təşkilinin mövcud problemlərinin həlli üçün tədqiqat məsələləri və aparılmalı elmi işlərinin planı müəyyənləşdirilmişdir.

Açar sözlər: plazmatik membran, ilkin aktiv daşınma sistemi, K^+-kanalları, qeyri-selektiv kalium kanalları, proton ATFaza.

ЭЛЕКТРОФИЗИОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СОВРЕМЕННЫХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВАХ ПЛАЗМАТИЧЕСКОЙ МЕМБРАНЫ РАСТИТЕЛЬНЫХ КЛЕТОК

РЕЗЮМЕ

В работе дан критический анализ современных представлений о структурно-функциональной организации основных компонентов системы первичного активного транспорта плазматической мембраны растительных клеток: К+-каналов и протонных АТФаз . Выявлены проблематичные моменты результатов исследований конформационных свойств и функциональной активности двух типов К+-каналов, протонных АТФаз плазматической мембраны. Представлены новые данные о неселективных катионных каналах, выступающих в качестве компонентов системы первичного активного транспорта. Приведены также данные об изменениях

структурно-поляризационных свойств плазматической мембраны, во время изменений электрогенной активности транспортных АТФаз и блокирования К+-каналов при экзогенном воздействии соответствующих модификаторов. Работа содержит постановку задачи и план исследований для решения существующих проблем структурно-функциональной организации компонентов системы первичного активного транспорта плазматических мембран.

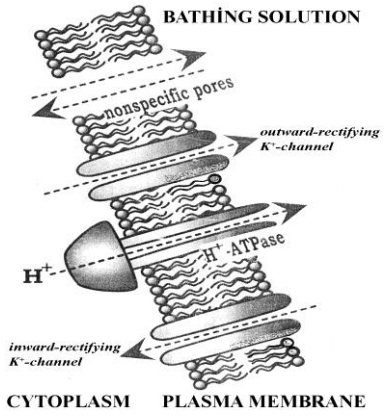
Ключевые слова: плазматическая мембрана, система первичного активного транспорта, К+-каналы, неселективные катионные каналы, протонные АТФазы.

The urgency of investigation of transport properties of plasma membranes consists of the fact that they perform very important missions, accompanied by the transport of ions with in them. These include the transport of substances, energy and information. Highlited life important processes are performed by gradient of electrochemical potential and initiated with information signals [1-3].

The gradient of electrochemical potential on plasmatic membrane of plant cells are generated by cooperative functioning of H^+-pumps and K^+-channels, which form the basis of system primary active transport [1-3]. Among the components of the primary active transport should also include nonselective cation channels, structure-functional organizations which are subject of intensive investigation [4,5]. In this aspect, main components of the primary active transport (Pic.1) also were not remained outside of the borders of researchers [6-9].

Currently, accumulated a considerable amount of data about functioning transport properties of plasma membranes of plant cells.

Pic.1. Schematic representation of the system of primary active transport of plasmatic membrane of plant cells. Representation was taken from the work [7].



But series of questions related to the identification of mechanisms of cooperative activities of components of system primary active transport remains unresolved. Therefore, the aim of present work was critical review of structure-functional characteristics of components of systems of primary active transport of plasmatic membrane of plant cells.

K^+-channels of plasmatic membrane of plant cells

The investigation information about ion channels updated rapidly [9-11]. K^+-channels realize transport of ions by the gradient of electrochemical potential (low affinity transport) of ions through the plasmatic membrane of plant cells.

Very close electrophysical characterictics of K^+-channels of cell membrane of plants (selectivity, conductivity, the kinetics of activation and inactivation, the range of activation by voltage,

the kinetics and mechanism of blocking) and the channels of Shaker type of animal cells enabled to suggest their close conformational properties.

K^+-channels of Shaker type represent tetramers and consist of four polypeptides, named α subunits which are located around the central pore forming the channel [9]. Subunits of channels are coded with the genes of Shaker stirpes [10], with having one hydrophobic loop and 6 trans-membrane domains [12]. Hydrophobic loop has GYGD-sequence that is distinctive sign of all selective potassium channels [12-13].One of the 6 transmembrane domains contains charged remains of amino acids and functions as sensor of voltage of the channel, also as the control element of conductives condition of K^+-channels [14]. But, such details of K^+-channels of plasma membranes of plant cells are not established till nowadays. K^+-channels of Shaker type of plant cells according to its electrophysiological characteristics classified as outward, inward and slightly inward rectifying [13-14]. The activation range of outward rectifying K^+-channels of plasma membrane of plants is below than K^+-equilibrium potential [7,13,15]. Slightly inward rectifying K^+-channels also being in conductive condition when membrane potential is more negative than K^+-equilibrium potential. All these three types of channels were identified on plasma membrane of *Nitella flexilis* cells [7,13] by electrophysiological analysis. With the same way on plasma membrane of cells of *Chara gymnophylla* and *Nitellopsis obtusa* were identified two type of this channel: outward rectifying K^+-channels and inward rectifying K^+-channels. The establishment of relevant range of activation of these K^+-channels are based on K^+-charac teristics analyses (depending on decimal logarithm of the concentration of cation with negative sign) of membrane potential and resistance [1,7,15]. Received values of activation range of K^+-channels confirmed by inhibitory analyses. The established position about K^+-channels of these cells by electrophysiological analysis allows us to classify them as channels of Shaker type.

The inward rectifying K^+-channels provide entrance of K^+ions into cell, but under below con-tentrations of cations into environment. By these channels cation can transport from cell into environment [13]. The functional activity of these channels are dependent from pH of environ ment, because shift of pH to the acid side activates inward rectifying K^+-channels [13,16]. Conversely, under the influence of chemical compounds, in blocker of K^+-channels of nerve cells, detected repeatedly decrease of conduction of inward rectifying K^+-channels [13,17]. The efficiency of blocking was dependending on characteristics of tested object and conditions of experiment. The classical blocker of K^+-channels tetraethylammonium blocked all type of K^+-channels on *Nitella flexilis* cells [1,13].

Using molecul-genetical investigations only from the plasma membranes of guard cells of sto mata mesophyl of the *Arabidopsis* leaves were allocated into two types of inward rectifying K^+-channels- provisionally named as KAT1 and AKT1 and their genes are identified [18,19].

Channels KAT became sensitive to the change of pH in presence ATP and other cyclic nucleo tides [18,20]. Channels AKT1 became active only in hyperpolarised state of membrane.

Valid transport function of plasma membrane is provided by participation of outward rectifying K^+-channels,which are activated at potentials more positive than K^+-equilibrium potential. Potassium ions transported through these channels from cytoplasm to environment. Outward rectifying K^+-channels are blocked with classical blockers of K^+-channels such as Cs^+, Ba^+, TEA^+ [13,15]. On *Nitella flexilis* cells [13,17] and *Arabidopsis Vicia Faba* stomata [21] identified two types of outward rectifying K^+-channels with different kinetic characteristics. They were named fast and slow outward rectifying K^+-channels [13,19].

In the work, different types of K^+-channels were characterized good enough. Molecul-genetical investigations of these channels in the most cases of limited with determination gens of these channels. Selectivity, conductivity, activation limits of these channels which define their transport functions, are subject of electrophysiological investigations, where the share of molecular biology is minimized. Not always quite completely highlited the structure-functional properties of selective filter providing selectivity, cavity of channel, defined conductivity of this ion. The opinions of the authors working with plasma membrane of plant cells on localization selective centre and number of sites linking with blocker of channel protein infrequently diverge [18, 19]. The main divergence is identified when they modificated by "standart" blockers of conduction (TEA^+, Ba^+) of plasma membrane. It is also necessary to emphasize the facts of selective actions of blockers of different series to the same K^+-channels of the same membranes [1,5]. Molecular mechanisms defining properties outward and inward rectifying K^+-channels are not completely obvious. The exact mechanisms of adaptive physical-chemical reactions of these components of primary active transport system to the external influences are not established to this day. Therefore consideration of these questions from point of view electrophysiology presently is very urgent.

Nonselective cation channels, NCC

Nonselective conduction of plasma membrane was first founded in classical investigations of Hodgkin-Huxley which are conducted on nerve cells [22]. It was named "ion leak" and constituted a small part of total conductivity (less than 5%). Therefore the nature of "ion leak" and its biological role did not attract attention of researchers for a long time. With the development of ideas about conduction of plasma membrane, in particular, by identification of ion channels that exercising selective transport of separate ions, determined that nonselective cation channels (NCC) are responsible for "ion leak". NCC of plants were identified by Stokel and Taked [23] on the endosperm of plasma membrane of higher plants. NCC are identified in all tissues of plants [4,5]. Conducting state of NCC are regulated with the change of voltage in membrane by influence of cyclic nucleotides, glutamate, active forms of oxygen, polyvalent cations [3,5]. Practically, all identified NCC are insensitive to the action of blockers of Ca^{2+} and K^+-selective channels, such as verapamil, nifedipine, tetraethylammonium [3,5]. There are also NCC which are not sensitive to the change of voltage.

In primary works of investigation of NCC authors concluded that nonselective conduction of plasmalemma under apparently defects of lipid bilayer, occupies an outstanding part of all conduction of plasmalemma and its share in the total ion exchange increases by the decrease of potassium level and cooling of cell [13,24].

There are fundamentally grounded works about availability of NCC of plasma membrane of plant cells, with developed their mathematical model [3, 24]. There is a probability that the cations which do not contain specialized components of transport system enter into the cell by NCC [3,9]. In particular, Ca^{2+}ions that are blockers of K^+-channels of plasma membrane can enter into cells by NCC [3,9]. Presently, this theory received a significant number of experimental confirmations and accepted by everybody [4,9]. There were identified set of gens of separate types of NCC number of which for glutamate receptors was 20 [9], also for channels that activated by cyclic nucleotides was 20 [9]. But, accurate identification of functional elements, also functional parameters of NCC are still absent to this day. Valid evidences established about the conformational properties of NCC practically do not exist. This situation in the investigations

of NCC requires the establishment of accurate physico-chemical parameters of their structure-functional organizations.

The plasma membrane H+-ATPase of plant cells

The plasma membrane H^+-ATPase of plant cells is one of the tenth different subtypes of ATPase of P-type. ATPases of P-type realize active transport of cations or other chemical compounds in the presence of phospholipid surrounding. The formation of covalent intermediate – aspartyl phosphate (P) participating in reaction cycle is characteristics for the ATPase of P-type. The plasma membrane H^+-ATPase generates driving force of secondary transport through the plasma membrane where also is being realized salt tolerance [6].

ATPases of P-type just like Na^+, K^+-ATPase consist of heterologous subunits which are contain catalytic α-subunits and glucosized β-subunits or single catalytic subunits such as Ca^{2+}-Atpase of sarcoplasmic reticulum, H^+-ATPase of plants and fungus. Biochemical investigations have shown that in all cases the mass of catalytic center is around 100 kDa [6,25].

The molecular nature of H^+-ATPase can be identified by studying the behavior of catalytic center with mass of 100 kDa after its excreta which was performed on fungus cells such as *Schizosaccharomyces pombe, Saccharomyces cerevisiae* and *Neurospore crassa.* It turned out that catalytic center of H^+-ATPase that allotted from these fungus basically consists of β- aspartyl phosphate intermediate and able to demonstrate the ATP dependent activity during reconstruction in liposomes [6,25]. Was shown regulation activity of H^+-ATPase plasma membrane with two proteolipids, conditionally named PMP 1, PMP 2, but the mechanism of regulation, physiological nature of interaction were not identified [6].

Based on the hydrolytic experiments was established that the N-end (NH_2) and the C-end (COOH) of H^+-ATPase localized in the cytoplasmatic phase [6]. H^+-ATPase generally consists of 10 transmembrane domains 2 of which fall to the share of N and C-ends of protein. Have to notice, that alternative models of H^+-ATPase also exist consisting of 12 transmembrane domains [6]. But, the interposition of these domains is arguable. Nonetheless, using the method based on diffraction of electrons to 0,8nm, demonstrated that H^+-ATPase consists of 10 transmembrane spirals with four cytoplasmatic domains [6]. It is contemplated that, transport of cation realized as well as in Ca^{2+}- ATPase of sarcoplasmic reticulum or Na^+, K^+- ATPase with domains 4,5 and 6 involved for cation transport.

Despite of foregoing details of molecular structure, mechanism of proton transport by H^+-ATPase of plasma membrane are still uncertain. Today this case is being developed by molecular biologists and electrophysiologists [6]. Also, it remains unexplored the functional role of amino-terminal protein. It is assumed that carboxyl terminal realizes the regulating function like auto-inhibitor domain.

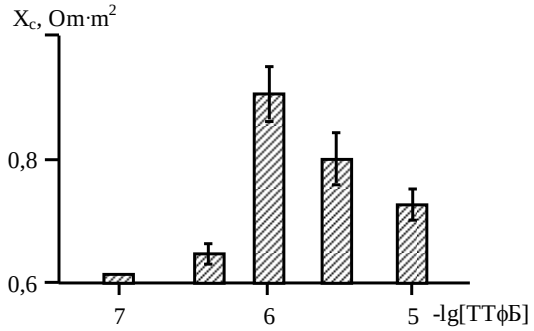
A lot of questions about functional characteristics of H^+-ATPase of plant cells remain unsolved. Therefore a lot of questions arising during the electrophysiological experiments are not found their explanation in appropriate level. For example, not knowing the exact molecular mechanisms H^+-ATPase, it is impossible to identify how the transfer of energy of electric field which lead to increased of electrogenic activity of H^+-pumps happens [1,2,13]. It is impossible to establish exact mechanisms of modification of transport properties of plasma membrane by toxic substance- fusicoccin leading to hyperpolarization of plasma membrane [26]. A number of questions like these can be extended. On the other hand, the information about a possible inter-

relation between named components of primary active transport system during the normal life activity of intact cell is practically absent. Installed data on this plan is single and contrasting [1,2].

In early works noted above interaction was accepted as potential dependent functioning components of primary active transport system [8]. Reliable experiment data from the point of view of electroactivation of transport proteins of plasma membrane of plant cells practically not established.

Quite remarkable that blocked influence of TEA^+ to plasmalemma of *Nitellopsis obtusa* was accompanied by the change of structure-polarization properties reflected in the change of electrical capacitance of membrane [1,27]. The change of structure-polarization properties of plasma membrane of plant cells is also characteristic for the action of standard inhibitors and stimulants of ion transport system (Pic.2).

Pic.2. The dependence of resistance capacitance of plasmalemma of X_c cells of *Nitellopsis obtusa* from the decimal logarithm concentration of tetrahlortriftormetilbenzimidazol TTFB [1,27].



Conclusion

Conducted by us analysis of facts about structure-functional properties of components of primary active transport system of plasma membrane of plant cells, testifies the existence of urgent problems of the study of transport properties of plasma membrane of plant cells which have solution of a fundamental and practical significance. If these problems connected with the structure-functional organizations of lipoprotein complexes which consist of ion channels and transport ATFase, the other part connected with the identification of molecular mechanism of modification of transport properties of plasma membrane. Solution of the first part of these problems perhaps is the application of modern methods of molecular biophysics and molecular biology and with the comparison of received data with the results of electrophysiological experiments on intact membrane. The identification of the action of molecular mechanisms of conductivity modifiers require a complex approach based on the registration of independent electrochemical indicators for the differentiation of their effects on the structure and function of biomembrane. The investigation suchlike plan is practically absent. Consequently, the above remarks can serve as a basis for the new problems of investigation studies on transport properties of plasma membrane of plant cells. The comfortable object of these investigations can be the internode cells of chara algae. The excellence of these cells for the investigation of transport process of plasma membrane is the usage of precise microelectrode equipment when measuring the electro physiological characteristics by providing their full intactness. Such research must be complited with the methods of screening and molecular docking for identification interposition of modifiers and lipoprotein complexes of plasma membrane.

REFERENCES

1. Musayev N.A., Jurin V.M., Sokolik A.I., The mechanisms of modification of the transport properties of plasma membrane of the plant cells // The works BSU, series 2012, edition 1, p. 129-137.
2. Musayev N.A., Jurin V.M., Sokolik A.I., Ismailov E.R., The electrogenic activity of the plasma membrane of the *Chara gymnophylla* cells during the blocking of K^+-channels by tetraetilammonium // Biological Science Bulleten of Belarusian State University, 2008, series 2, №2, p. 46-49.
3. Demidchik V.V., The membrane mechanisms of calcium ions activity regulation in higher plants cytoplasma // The works BSU, 2012, vol 7, part 1, p. 99-105.
4. Demidchik V. V., R.E. Dave nport, Tester M. A. Noncelective cation channels in plants //Annual Reviwes Plant Biologe, 2002,v 53, p. 67-107.
5. Demidchik V. V., Maathuis F.J.M. Physiological roles of noncelective cation channels in plants: from salt stress to signaling and development // New Phytol. 2007, v.175, p.387-404.
6. Morsomme P., Boutry M. The plant plasma membrane H^+-ATPase: structure, function and regulation (Review) // Biochemical et Biophysica Acta, 2000, v.1465, p.1-16.
7. Sokolik A.I., Yurin V.M. Potassium channels in plasmalemma of *Nitella* cells at rest // J. Membr. Biol., 1986, v.89, № 1, p. 9-22.; Johanson I. External K^+ modulates the activity of the *Arabidopsis potassium* channel SKOR via an unusual mechanism // J. of the Plant, 2006, v.46, № 2, p.269-281.
8. Spanswick R. Elektrogenic ion pumps // Ann. Rev. Plant. Physiol., 1981, v.32, 267-289.
9. Very A.A., Sentenac H. Molecular mechanisms and regulation of K^+-transport in higher plants// J. of Annual Review of Plant Biology, 2003,v.54,p.575-603.
10. Chérel I. Regulation of K^+ channel activities in plants: from physiological to molecular aspects // J. of Exper. Bot., 2004, v.55, № 396. p.337-351.
11. Kolesnikov S.S., Ion channels and receptors. Pref. // Biological membranes, 2006, vol 23, №2, p. 83-84.
12. Sokolova O., L.Kolmakova-Partensky L., Grigirieff N. Three-demensional structure of voltage-gated potassium channel at 2,5 nm resolution // J.of Structure, 2001, v.9, № 3, p.215-220.
13. Visotkaya J.V., The functional inteaction of cation-transport systems of the plasma membrane of the plant cells. Dissertation for the degree of candidate of biological sciences, Belarusian State University, Minsk, 2007, p.150.
14. Glauner K.S. Spectroscopic mapping of voltage sensor movement in the Shaker potassium channel // J. of Nature, 1999, v. 402, p. 813-817.
15. Ismailov E.R., The electrogenesis of plasmalemma during the influence of modifiers of the ions conduction. Synopsis Dissertation for a candidate of biological sciences, Institute of Botany ANAS Azerbaijan, Baku, 2007, p.20.
16. Roelfsema, M. R. G., Hedrich R. In the light of stomatal opening: new insights into 'the Watergate' // J. of New Phytologist., 2005, v.167, p.665-691.
17. Jurin V.M., Sokolik A.I., Kudryashov A.P., The regulation of the ion transport through the membrane of the plant cells. Minsk: Science and technology, 1991, p. 272.
18. Hoshi T. Regulation of voltage dependence of the KAT1 channel by intracellular factors // J.of Gen. Physiol., 1995, v.105, p.309-328.
19. Becker D., Dreyer I., Hoth St., Reid J.D., Busch H., et al., Changes in voltage activation, Cs^+ sensitivity, and ion permeability in H5 mutants of the plant K^+-channel KAT1//Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1996, v.93, p. 8123-8128.
20. Hoth S., Hedrich R., Distanct molecular bases for pH sensitivity of the guard cell K^+ channels KST1 and KAT1 // Journ. of Biological Chemistry, 1999, v. 274, p. 11599-11603.
21. Roelfsema, M.R.G., Prins H.B.A. Ion channels in guard cells of *Arabidopsis thaliana* L. Heynh // J. of Planta, 1997, v. 202, p. 18-27.
22. Hodgkin A.L., Huxley A.F., A quantitive description of membrane current and its application to conduction and excitation in nerve // Journ.
23. Stoeckel H., Takeda K. Calcium activated, voltage-dependent, non-selective cation currents in endosperm plasma membrane from higher plants // J.of Proc. R. Soc. London Ser. B, 1989, v.237, p.213-231.

24. Sokolik A.I., Non-selective ion conduction of the plasmalemma- the essential component of the ion transport system of the cell membrane in the plants // Rept. NA Science Belarusian, 1999, vol 43, №1, p. 77-78.
25. Bowman B.J., McCall M.E., Baertsch R., Bowman E.J. A model for the proteolipid ring and bafilomycin/con canamycin-binding site in the vacuolar ATPase of *Neurospor crassa* // J. Biol. Chem., October 20, 2006, v.281, № 42, p.31885-31893.
26. Maharramov M.Q., Research of the influence of the auxin and fusicoccin on electrochemical regulation of the H+-pumps of the plant cells. Dissertation for a candidate of biological sciences, Institute of Botany ANAS SSR, Baku, 1989, p. 160.
27. Musayev N.A., The lability of the electrical capacity of the plasma membrane of the Nitellopsis optusa cells during the modifications of the transport properties by the xenobiotics. / The materials of the III Iternational science conference " Xenobiotics and living system". Minsk, 22-24th of October 2008, p. 101-103.

JOURNAL OF BAKU ENGINEERING UNIVERSITY - CHEMISTRY AND BIOLOGY
2017. Volume 1, Number 1 Pages 87-95

UOT: 678.028.296

CHARACTER OF CROSSLINKING ISOPRENE NITRILE ELASTOMER WITH INFLUENCE OF IRRADIATION AND TEMPERATURE

KHANKISHIYEVA R., ALIYEVA S., MAMMADOV J., AHMEDOVA S., AKHUNDZADA H., MAMMADOV S.

Azerbaijan National Academy of Science, Institute of Radiation Problems

Baku/AZERBAIJAN

rena-namazova@yandex.ru

ABSTRACT

The increase of irradiation temperature by gamma-rays of emulsion isoprene nitrile elastomer in the range of 298-423 K is accompanied by the significant increase of crosslinking rate and strength deterioration of unfilled cures at the same time.By the method of sol-gel analysis the output dependences of the mesh chains ($1/M_c$) are determinedof crosslinked molecules ($1/M_{\eta t}$) and crosslinks (n_c) for isoprene nitrile elastomer at temperatures 298-423 K.The influence of acrylonitrile content of elastomer group during the process of irradiation and temperature on density change of curing grid using Fourier spectroscopy is established, it is also studied the molecular structure of isoprene nitrile elastomer and unsaturation at irradiation and temperature (423K, 500 kGy).

Keywords:isoprene nitrile rubber, irradiation, crosslinking, temperature, rheology, crosslinking.

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА ХАРАКТЕР СШИВАНИЯ ИЗОПРЕНА НИТРИЛЬНОГО ЭЛАСТОМЕРА

РЕЗЮМЕ

Показано, что повышение температуры облучения γ-лучами эмульсионного изопреннитрильного каучука (ИНК) в диапазоне 298-423К сопровождается значительным увеличением скорости сшивания и в тоже время ухудшением прочности ненаполненных вулканизатов. Методом золь-гель анализом определены зависимости выхода число цепей сетки (1/Mc), сшитых молекул ($1/M_{n_\tau}$) и поперечных связей (nc') для ИНК при температуре 298-423К. Установлены влияния содержания акрилонитрильные (АН) групп каучука в процессе температурном облучении на изменения густоты вулканизационной сетки (1/Mc). Изучено молекулярной структуры ИНК и ненасыщенность при температурном облучении (423К, 500кГр) с использованием Фурье спектроскопии.

Ключевые слова: изопрен нитрильный каучук, облучение, сшивание, температура, реология, вулканизация.

İZOPRENNİTRİLKAUÇUKUNUNTİKİLMƏSİNƏ RADİASİYANINVƏ TEMPERATURUNTƏSİRİ

XÜLASƏ

Müəyyən edilmişdir ki, emulsion izopren nitril kauçukunun(İNK) qamma şüalarının təsiri ilə vulkanlaşdırılması zamanıtemperaturun artması ilə,(298-423K temperatur diapazonunda)tikilmə sürətinin kəskin artması, həmçinin doymamış vulkanizatların davamlılğının azalması müşahidə olunur. İNK-nun 298-423K temperatur intervalında zol-gel analiz metodu ilə tikilmə ədədinin zəncir torunun sıxlığı (1/Mc), tikilmiş molekulların miqdarı($1/M_{n_\tau}$), cərgəli əlaqələrin çıxımının ($n_c' \cdot 10^5$) təyin edilmişdir.Kauçukda akril-nitril qrupunun termo-radiasion tikilməsi zamanı zəncir torunun sıxlığına (1/Mc) təsiri tədqiq edilmişdir. İNK molekulyar quruluşu və termo-radiasion vulkanlaşma(423K, 500кQr) zamanı doymamışlığı Furye spektroskopiya vasitəsilə ilə öyrənilmişdir.

Açar sözləri: izopren nitril kauçuku, şüalanma, tikilmə, reologiya, vulkanlaşma.

Introduction: It is known that exposure of elastomers under by high intensity radiation may be accompanied by a significant rise of samples temperature (1-7). In some cases, to accelerate the process of curing radiation it is recommended to heat the samples simultaneously with (8 -14). The most part of elastomers refers to polymers of crosslinked type, however, the tendency

to form the crosslinks and the number of crosslinked molecules of various type elastomers is vary and determined by the chemical structure of polymer chain, polymer morphology and irradiation conditions. Moreover, the process efficiency of radiation crosslinking is largely dependent on the method of elastomer preparation.

It is known that the radiation-chemical yield of cross-linking and formation of effective transverse chemical bonds in butadiene nitrification elastomers depends on the dose power and the absorbed dose. To increase the crosslinks, yield and to accelerate radiation-chemical reactions occurring in elastomers the specific role belongs to environment. Thus, there is data concerning the use of air to activate radiation-chemical process in butadiene nitrile rubbers. It was established that in presence of an oxygen environment the radiation- chemical yield of crosslinked molecules increases for 1.5 times, along with this the crosslinks depends on the nature of elastomer. It should be noted that the output crosslinking and effective crosslinks increases under the influence of irradiation temperature. As a result of this formed elastomers may contain crosslinks of different energies. Also it is particularly important to carry out and to choose the irradiation technology of samples in order to obtain optimum elastomer properties at lower doses of irradiation.

However, the process of thermic and radiation influence on isoprene nitrile elastomer has not been studied up to present. There are only fragmentary, unmapped to a variety of reasons data about the effect on crosslinking rate the increase of irradiation temperature of butadiene nitrile elastomers up to 423 K, as well as saturated and unsaturated elastomers up to 373-573K.

Systematic relationship study of radiation-chemical changes (crosslinking, degradation, and change in the yield of crosslinks, mesh chains number, viscosity, sol fraction, and the change in the content of double bonds) and the characteristics of the physical and mechanical properties of elastomers under the heat and radiation exposure have not been conducted until present. In this article the study's results of the effect of irradiation temperature on radiation crosslinking of isoprene nitrile using a sol-gel method of analysis based on the laws of the static theory of nets structure.

Material and methods: As an object of studies it was used the isoprene nitrile elastomer (INE-30) obtained by method of emulsion polymerization. According to results of the study by the method of Fourier spectroscopy and the butadiene portion of polymer at 303 K of polymerization, isomeric composition of double bonds in observed polymer is 1,2-isomer 11,4 %, 1,4-isomer 17.1 % and trans-1,4-isomer 71,5 %. Radiolysis features of isoprene nitrile elastomer affect on their microstructure, molecular weight and strength of the grid. Therefore, before conducting the radiative processes in elastomer previously by viscometric method the molecular weight and polydispersity were determined (M_n =81 000, M_w =238 000, M_w/M_n=2,9).

Samples with 1 g weight were placed in a glass ray ampoules were evacuated for 3 hours to a residual pressure of $25 \cdot 10^3$ Pa. Radiolysis of soldered ampoules (evacuated) with a sample was conducted with gamma-rays Co^{60} at 293, 373 and 473 K and at the power of absorbed energy 4.9 Gy/s (according to the data of ferro sulphate dosimetry). To avoid oxidation during irradiation of samples which had the form of plates with thickness 1 mm during extrusion, they were covered by aluminum foil. Indeed, the Fourier comparison of infrared spectra and data of the sol-gel analysis, irradiated with evacuated ones up to $2.5 \cdot 10^{-3}$ Hg showed complete absence of oxidation and the same degree of crosslinking in both cases.

Structural parameters (concentration of crosslinks, the number of crosslinked molecules) and the nature of the mesh density of the thermal irradiated samples were determined by sol-gel

analysis and calculated by the equation of Flory-Rehner. Research Methods of Fourier spectros copy by Varian 640-IR FT-IR Spectrometerand mechanical tests are described in detail.

The absorbed dose in the samples was calculated by comparing the electron density in observed dosimetric systems. Inherent viscosity of irradiated elastomer was determined in toluene at 293 K by a known method on Ubbelohde viscometer. The calculations were performed by the Mark Houwink $[\eta] = kM^{\alpha}$, constant value $K=4{,}9\cdot10^{4}$ and $\alpha=0{,}64$ (for toluene).

According to the data of sol-gel analysis it is evaluated the relative change in crosslinking yield G_c and G_g degradation with increasing irradiation temperature from 298K to 423K (G_c^{100}/G_c^{25}, G_c^{150}/G_c^{25}) and up to 473 K (G_c^{200}/G_c^{25}) (table 1).

Table 1. The value of crosslinks yields and the act of destruction of irradiated isoprene nitrile elastomers depending on the temperature

Isoprene nitrile with acrylonitrile content, %	**Heat temperature, K**	G_{cross}	G_{dest}
10	298	3,5	-
	373	7,8	-
	423	11,3	-
	473	-	1,5
20	298	4,8	-
	373	9,1	-
	423	14,7	-
	473	-	3,2
30	298	5,7	-
	373	11,3	-
	423	16,0	-
	473	-	4,3

Changing the content of double bonds was evaluated as during elastomers obtaining at 500 kGy and when the density of the grid at the same irradiation temperatures of 298 and 473 K. Upon receipt of the same mesh density at various temperatures the doses distinguish between themselves (Table 2).

Table 2. Consumption of double bonds in irradiated isoprene nitrile elastomers.

Isoprene nitrile with acrylonitrile content, %	**Heat temperature, K**	**Number of chain net, $1/M_c\cdot10^5$, mol/cm^3**	**Flow rate of double bonds**		
			1,4-trans	**1,4-cis**	**1,2**
10	298	3,8	0,54	0,34	0,6
	373	4,6	0,61	0,41	0,9
	423	5,9	0,72	0,54	0,21
	473	17	-	-	-
20	298	4,3	0,63	0,27	0,25
	373	5,0	1,1	0,43	0,57
	423	7,4	1,8	0,66	0,68
	473	-	-		
30	298	5,4	1,4	0,56	0,42
	373	9,7	1,8	0,98	0,74
	423	12,1	2,1	1,1	0,81
	473	-	-	-	-

Results and Discussion

Under the influence of irradiation and temperature the INE-30 structure undergoes significant changes that affect the nature and content of double bonds. As a result of crosslinking of elas tomer macromolecules a spatial grid is formed. Equations adjustment of high elasticity theory

gave the possibility to use them primarily for a qualitative assessment of molecular weight and the average number molecular weight of the sol fraction.Figure 1 shows the data of intrinsic viscosity changes of isoprene nitrile elastomer under the simultaneous action of temperature (298-473 K) and irradiation (D=500 kGy).

Figure 1. Depence of intrinstic viscosity (1) and content of sol-gel fraction (2) with temperature (D= 500 kGy).

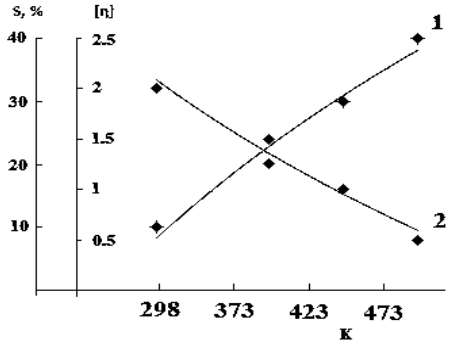


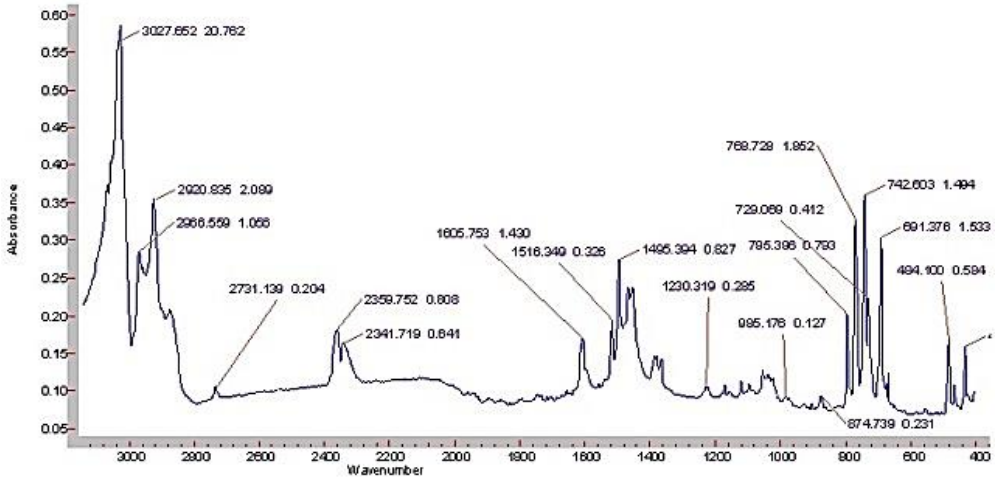
Figure 1 shows that for INE at 298 K the intrinsic viscosity is 0.2. With increase of temperature the molecular weight of elastomer is also increased. Significant increase in temperature range 373-423 K and the improved intrinsic viscosity from 0.4 to 2.3. With increasing of irradiation (473 K) temperature the intrinsic viscosity decreases (fig. 1, curve 1). The reduction of INE molecular weight is a result of degradation of the main chain of polymer. During the viscosity increasing in temperature range of 298-423 K the elastomer becomes completely insoluble, indicating the molecules crosslinking of polymer chains.

Data presented in the figure 1 show that the sol of fraction at different degrees of grid density is decreased (curve 2). Reduced fraction sol indicates a homogeneous distribution of cross-links in elastomer molecules. Such a notion of grid homogeneity in elastomers was previously put forward on the basis of some data.

As the table 1 shows, the crosslinking outputs (G_c) at temperature increasing up to 423 K, the value increases for 2-3 times in all samples. Above 423 K it is observed the chain destruction of isoprene nitrile elastomer. At a dose of 500 kGy and 298 K, at temperatures of 373-423 K there is a noticeable change in the content of double bonds in all isoprene nitrile isomers. The sharp increase of the cross-links yield of chains (table 1) can be explained by the increase in consumption of double bonds.

Acrylic nitrile links in isoprene chain have protective effect, which manifests itself in a decrease in the yield of cross-links and degradation (table 1). The effect of irradiation temperature on crosslinking yield is associated with the phase state of elastomer; wherein for elastomers being in elastic state the crosslinking rate increases with temperature growing. The greater rigidity in the circuits, the lower yield of cross-links. Besides, the main factors affecting the efficiency of cross-linking experiments are changing the spatial grid of elastic polymer and the environment. The effect of irradiation temperature on the parameters of the spatial grid, molecular structure and unsaturation was investigated by the method of Fourier spectroscopy.

Figure 2. The IR spectra of unsaturated elastomers.



In area of dense grids, at which the mechanical properties of vulcanizates are compared, the variation amount of cis-unsaturation is within the accuracy of the method. For quantitative comparison of unsaturation changes the samples were irradiated at 298 and 423 K, till the obtaining the density grid $1/M_c=12\cdot10^{-5}$ mol/sm^3, that corresponds to 500 kGy at 298 K. The use of such large doses for comparison is justified, since the change rate of unsaturation re-mains constant in a wide range of doses.

Fourier analysis of the infrared spectrum shows (figure 2) that the temperature exposure causes some significant changes. It is also observed a change in the intensity of absorption bands of 730 sm^{-1} corresponding to the double bonds in the 1,4 cis-configuration and 965 sm^{-1} corresponding to the configuration of the double bonds. Changing these bands may be due to cis-trans isomerization of elastomer, and consumption of the double bonds. Calculations have shown that during irradiation of 298 K there is a reduction of cis-unsaturation to 4 %, including 3 % goes to isomerization and only 1 % is spent. Increasing of irradiation temperature up to 423 K leads to reduction of cis-unsaturation at 9 %, of which 5 % goes to isomerization, and 4 % is spent.

During the conducted work some data was obtained on influence of effect of irradiation temperature on unfilled vulcanizates. It is shown that at a lower dense grids of strength at the optimum the curing is markedly reduced (fig. 3).

Figure 3. The dependence of strength-density on vulcanization grid (number of chains in grid) in isoprene nitrile elastomer by irradiation at 298 (1), 373 (2), 423 (3) K.

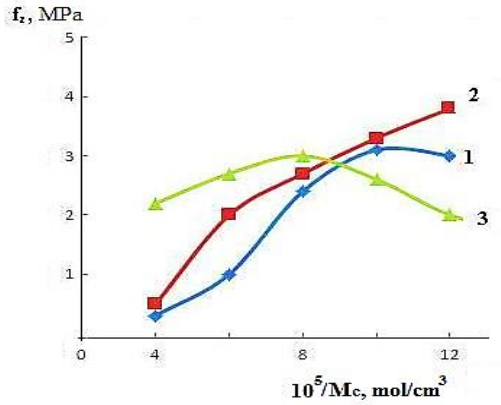
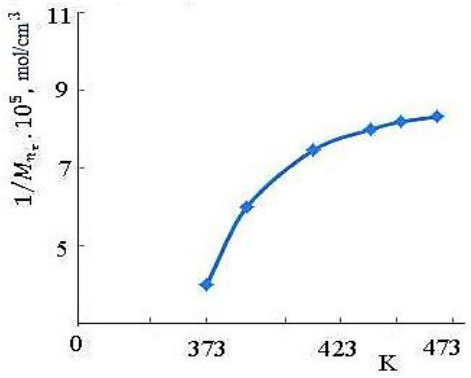


Figure 4. Dependence on concentration output of links of irradiated IN of temperature.



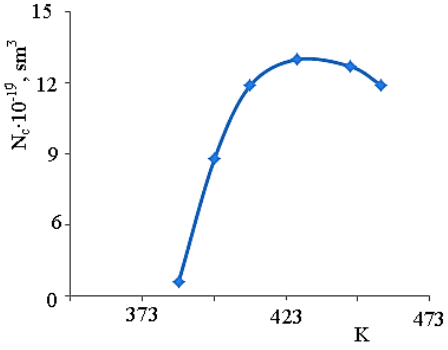
Thus, the increasing of irradiation temperature up to 423 K decreases the mechanical properties of cures, which contributes a significant drop of unsaturation and at the same time the crosslinks output increases rapidly (figure 4).

Sol-gel analysis shows that the temperature increase leads to further degradation of isoprene nitrile elastomer. Therefore, destruction is not the cause of the observed changes in properties of cures. Increaseof unsaturation consumption with increasing of temperature, obviously not related with oxidation. Its absence indicates comparison of IR-spectra of irradiated at 473 K raw elastomer. The increase of unsaturation consumption could be associated with the formation of intramolecular cycles. However, this assumption is contradicted by the fact that the fall of unsaturation is accompanied by a significant increase of cross-linked molecules to form the cross-links.

From the data in figure 5 it can be seen that the formation of crosslinks in isoprene nitrile elas tomer proceeds rapidly depending on the irradiation temperature. The effective yield of cross-links at 423 K is 13.0 per 100 eV, further the degradation occurs at 443 K. Obviously the consumption of double bonds (unsaturated) is associated with the formation of intermolecular cross-links.

If we consider the individual case where all cross-links are formed as a result of disclosure of the double bonds, then a simple calculation shows that the consumption of double bonds in elastomer at a dose of 500 kGy and 423 K would be 1.5-2.0 %. The analysis of the structural parameters of cures grid showed that the number of cross-linked molecules in cures is not very high and at 423 K is 7.4 mol/sm^3. In all experiments while determination of the structural parameters of grid the reduction and decay of intermolecular bonds took place at the same temperature (473 K).

Figure 5. Dependence of output crosslinks of INE irradiated by 298, 373, 423 K



Thus, data comparison on change the nature of the cross-links output, cross-links of chain mesh, consumption of double bonds and Fourier spectroscopy analysis shows that the increase of irradiation temperature by gamma rays in isoprene nitrile elastomer in the range of 298-423 K is accompanied by a significant increase in the rate of cross-linking and at the same time, the deterioration of the strength of unfilled cures. It is shown that during the unsaturation decrease in elastomer and sensitivity increase to irradiation the growth parameter of the grid circuit in the temperature range of 298-423 K takes place. However, the mechanisms of thermic and radiation processes responsible for the observed changes in the properties needs to be observed in future.

Conclusion: As a result of conducted researches concerning the effect of irradiation temperature on character of isoprene nitrile elastomer it can be described as follows: Important factors affecting the efficiency of cross-linking are the temperature and radiation, spatial grid and supramolecular structure of elastomer, the yield of crosslinks namely depends on the packing of molecules and the presence of double bonds. Otherwise the study initiation and extra temperature effect promote an additional crosslinking that causes the C-C formation of chemical bonds in macromolecules of isoprene nitrile elastomer.

As a result of temperature increasing at a constant dose it effects on the yield increase of chains grid number and cross-links, which leads to an intramolecular reaction. Probably the process takes place in an elastic medium because isoprene nitrile elastomer is unsaturated polymer, the lowest ionization potential has the carbon atoms involved in formation of double bonds. In this case during the formation of cross-links in each act of crosslinking the active site is regenerated, which may be involved in formation of the spatial grid.

The obtained results make it possible to conduct the directed research in the field of thermic and radiation crosslinking of elastomers with presence of quasi and multicomponent systems for obtaining of elastomeric materials with valuable properties.

Research thermic and radiation curing instead of thermal one allows to get rid of the peroxide used as a crosslinking agent in the thermal curing.

Acknowledgement : *This work was supported by the Science Development Foundation under the President of the Republic of Azerbaijan-* ***Grant № EİF/GAM-3-2014-6(21)-24/06/4***

REFERENCES

1. Lia J., Oshima A., Miura T., Washio M., 2006. Preparation of crosslinked polythersulfone films by high-temperature electron-beam irradiation. Polymer Degradation and Stability, 91, 2867-2873
2. Murakami K., Kudo H., 2007. Gamma-rays irradiation effects on polysulfone at high temperature. Nucl. Inst. and Methods in Physics Research, B265, 125-129.
3. Makuushi K., 2003. An introduction to Radiation Vulcanization of Natural Rubber Latex. T. R. I. Global, Bangkok
4. T. Yasin, S. Ahmed, F. Yoshii, K. Makuuchi, 2002. Radiation vulcanization of acrylonitrile-butadiene rubber with polyfunctional monomers. Reactive &Functional Polymers.vo. 53, pp 173–181.
5. Zhu G., Xu S., Wang J., Zhang L., 2006. Shape memory behavior of radiation-crosslinked PCL/PMVS blends. Radiation Physics and Chemistry, 75. pp 443-448
6. Wan J., Yoshi F., Makuushi K., 2000. Radiation vulcanization of ethylene–propylene rubber with polyfunctional monomer. Radiation Physics and Chemistry, 60. pp. 139-142
7. Ware T., Voit W., Gall K., 2010. Effect of sensitizer length on radiation crosslinked shape-memory polymers. Radiation Physics and Chemistry, 79. pp. 446-453
8. Shen F., McKellop H.A., Salovey R., 1996. Irradiation of chemically crosslinked ultrahigh molecular weight polyethylene. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 24, 1063-1077.

9. Su F., Huang H., 2010. Rheology and melt strength of long chain branching polypropylene by reactive extraction with various peroxides. Polymer Engineering&Science, 50, 342-351
10. R.J. Woods, A.K. Pikayev, 1994.Applied radiation chemistry: radiation processing. J. Wiley, Science, p 535.
11. Z.Holik, M. Danek, M. Manas, J. Cerny, M. Malachova, 2011.The Influence of Ionizing Radiation onChemical Resistance of Polymers. Int. J. Of Mechanics, 3 (5): 210-17.
12. F. Yoshii, K. Makuuchi, Kikukiwa S., Tanaka T., Saitoh J., Koyama K., 1996. High-melt-strength polypropylene with electron beam irradiation in the presence of polyfunctional monomers. Journal of applied Polymer Science, 60. pp 617-623.
13. Lugao A, Artel B, Yoshiga A., Lima L., Parra D., Bueno J., Liberman S., Farrah M., Tercariol W., Otaguro H., 2007. Production of high melt strength polypropylene by gamma irradiation. Radiation Physics and Chemistry, 76. 1691-1695
14. Auhl D., Stange J., Munstedt H., 2004. Long-chain branched polypropylenes by electron beam irradiation and their rheological properties. Macromolecules, 37.9465-9472
15. O'Keefe, Jerome F., 2004.Identification of polymers by IR spectroscopy. Rubber World, 230(3): p. 27.
16. Roy Crompton, 2007. Determination of additives in polymers and Rubbers. Rapra Technology, p.68
17. D.I. Bower, W.F. Maddams, 1992. The vibrational spectroscopy of Polymers. Cambridge University Press, p. 337.
18. I. Reinholds, V. Kalkis, R.D. Maksimovs, 2012.The Effect of Ionizing Radiation and Magnetic Field on Deformation Properties of High Density Polyethylene/ Acrylonitrile-Butadiene Composites. J. Chem. Chem. Eng., 6 (3): 242-49.
19. Charlesby A., 1960. Atomic radiation and polymers. Pergamon press. New York. P 560
20. Flory P.J, Rehner J., 1948. Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks II. Swelling. Chem. Phys., №11. P. 512.
21. Ping Xiang, Xiu-Ying Zhao, Da-Ling Xiao, Yong-Lai Lu, Li-Qun Zhang, 2008. The structure and dynamic properties of nitrile–butadiene rubber/poly(vinyl chloride)/hindered phenol crosslinked composites. J. of Applied Polymer Sci. , vo. 109, 106–114.
22. Chmielewski A., Haji-Saeid M. 2004. Radiation Processing technologies. Past, present and future. Radiation Physics and Chemistry., 71 pp. 17-21
23. Ahmed S., Basfar A.A., Abdel-Aziz M.M., 2002.Comparison of thermal stability of sulfur, peroxide and radiation cured NBR and CBR vulcanizates. Polymer Degradation and Stability., 67, pp. 319-323
24. R.M. Morsy, M.N. Ismaiel, A.A. Yehia, 2013. Conductivity Studies on Acrylonitrile Butadiene Rubber Loaded with different types of Carbon Blacks. Int. J. of Materials, Methods and Technologies, 1, 4, pp22-35
25. Jia. S, Jiang. P, Zhang Z., Wang Z.,2006. Effect of carbon-black treatment by radiation emulsion polymerization on temperature dependence of resistivity of carbon-black filled polymer blends. Radiation Physics and Chemistry., 75, pp. 524-531
26. Baccaro S., Cataldo F., Cecilia A., Padella F., Santini A., 2003. Interaction between reinforce carbon black and polymer matrix for industrial applications. Nuclear Instrument and Methods in Physics Research, Section B, 208, pp.191-194
27. Liu Y., Wu. G., Long D., Qi M., Zhu Z., 2005.^{60}Co γ-irradiation initiated polymerization n ionic liquids – the effect of carbon chain length of monomer. Nuclear Instrument and Methods in Physics Research, Section B. 236, pp. 443-448
28. M. M. Hassan, R. O Aly, A. El-Ghandour, H. A. Abdelnaby, 2013. Effect of gamma irradiation on some properties of reclaimed rubber/nitrile–butadiene rubber blend and its swelling in motor and brake oils. J. of Elastomers and Plastics., vo. 45, no1,77-94.
29. Robert S.M, Rebecca C, William S, David S, Mogon P., 2003. The effects of γ-radiation on the thermal, mechanical, and segmental dynamics of a silica filled, room temperature vulcanized polysiloxane rubber. J. Polymer degradation and stability. 80(3), 51-59
30. Guillaume T., Bernard B., Bruno A., 2011, Chemical reactions of polymer crosslinking and post-crosslinking at room and medium temperature. J. Progress in polymer science. 36(2), 191-217
31. A Bhattacharya, 2000.Radiation and industrial polymers. J. Progress in polymer science. 25(3), 371-401
32. T Seguchi, T Yagi, S Ishikawa, Y Sano, 2002. New material synthesis by radiation processing at high temperature—polymer modification with improved irradiation technology. J. Radiation Physics and Chemistry. 63(1), 35-40

33. Ágnes S., Barbara B., Krisztina L., Frantisek S.,2005.Control of pore formation in macroporous polymers synthesized by single-step γ-radiation-initiated polymerization and cross-linking. J. Polymer. 46(9), 2862–2871
34. Timothy F. Scott, Wayne D. Cook, John S. Forsythe, 2002.Photo-DSC cure kinetics of vinyl ester resins. I. Influence of temperature. J. Polymer. 43(22), 5839–5845
35. Athanasia T. Fintzou, Anastasia V. Badeka, Michael G. Kontominas, Kyriakos A. Riganakos, 2006. Changes in physicochemical and mechanical properties of γ-irradiated polypropylene syringes as a function of irradiation dose. J. Radiation Physics and Chemistry. 75(1), 87-97
36. Stavroula C, Antonios E. G, Kyriakos A. R, Michael G. K, 2006. Thermal, mechanical and permeation properties of gamma-irradiated multilayer food packaging films containing a buried layer of recycled low-density polyethylene. J. Radiation Physics and Chemistry. 75(3), 359-452
37. Yuichi H., Yuri K., Kazuhiro K., Shinji M., Tomoya I., Hiroyuki I., 2006. Temperature effect on the chemical composition of a polytetrafluoroethylene surface under the irradiation of synchrotron radiation by means of the X-ray photoelectron spectroscopy. J. Radiation Physics and Chemistry. 75(4), 479-484
38. Hui L., Zhengping F., Mao P., Lie S., Yongchang W., 2009. The effects of irradiation cross-linking on the thermal degradation and flame-retardant properties of the HDPE/EVA/magnesium hydroxide composites. J. Radiation Physics and Chemistry. 78(11), 922-926
39. Ágnes S., Barbara B., Árpád V., 2010, Radiation polymerization and crosslinking: A viable alternative for synthesis of porous functional polymers. J. Radiation Physics and Chemistry. 79(4), 462-466
40. David L. P., Christopher J. W., Wanda S. D., Rollin E. L., Daniel S. S., 2009. Cross-linking of polytetrafluo roethylene during room-temperature irradiation. J. Polymer Degradation and Stability. 94(9), 1533–1541
41. Brian J. A, H.A Aguirre , Christopher J. K, Timothy F. S., Christopher N. B., 2008. Rheological and Chemical Analysis of Reverse Gelation in a Covalently Cross-Linked Diels−Alder Polymer Network. J. *Macromolecules.41(23),*9112–9117
42. Xiangxu C., Fred W. , Ajit K. M. , Hongbin S. , Steven R. N., 2003.New Thermally Remendable Highly Cross-Linked Polymeric Materials. J. *Macromolecules. 36(6),* 1802 -1807

JOURNAL OF BAKU ENGINEERING UNIVERSITY - CHEMISTRY AND BIOLOGY
2017. Volume 1, Number 1 Pages 96-107

УДК 577.1:615.28

ПРИМЕНЕНИЕ ФУЛЛЕРЕНОВ В МЕДИЦИНЕ И БИОЛОГИИ

Э.Б.ЗЕЙНАЛОВ, С.А.АЛИЕВА, М.И.НАДИРИ, Л.И.АХМЕДОВА, Ф.М.МАМЕДОВ, Н.А.АБДУРАХМАНОВА, А.Р.БАГИЕВА

Институт Катализа и Неорганической химии им.акад М.Н. Нагиева АН Азербайджана

nabdurrehmanova@mail.ru

РЕЗЮМЕ

В настоящее время фуллерены являются одними из самыхвостребованных наноматериалов в науке и материаловедении. Одна из самых многообещающих областей их применения-это биология и медицина. В настоящей работе приведен литературный обзор по некоторым аспектам использования фуллереновв качестве лекарственных препаратов. В работе рассмотрены статьи зарубежных авторов из электронных баз данных Elsevier - ScienceDirect, SCOPUS,SpringerReferencesи ThomsonReuters. Анализ литературы показывает, что применение фуллеренов в медицине связано в основном с целенаправленной доставкой лекарств к пораженным областям тканей и клеточных субстанций. При этом фуллерены проявляют высокуюфототоксичность по отношению к клеткам рака: наблюдается апоптоз даже при малых концетрациях фуллеренов.

В целом, проведенный литературный обзор показывает значительную эффективность фуллеренов при лечении ряда болезней. В то же время, все эффекты от действия фуллеренов все еще слабо изучены,что является существенным препятствием для неспецифичного применения фуллеренов в живых организмах.

Ключевые слова:нанотехнология, фуллерены,антиоксидант,наночастицы ,фототоксичность, биологическая активность, лекарственные препараты.

FULLERENLƏRİN TİBBDƏ VƏ BİOLOGİYADA TƏTBİQİ

XÜLASƏ

Hal-hazırda fullerenlər ən əsaslı nanomateriallardan olub, elmin müxtəlif sahələrində geniş tətbiq olunur. Onların ən ümidverici tətbiq sahələrindən biri – bu birləşmələrin tibbdəvə biologiyada tətbiqidir. Təqdim olunan işdə fullerenlərin dərman preparatları şəklində öyrənilməsi əsasında ədəbiyyat icmalı yerinə yetirilmişdir. Bu işdə xarici müəlliflərin Elsevier - ScienceDirect, SCOPUS, Springer References və Thomson Reuters bazalarında oturan məqalələr nəzərdən keçirilmiş və tərcümə edilmişdir. Fullerenlər xərçəng hüceyrələrinə qarşı yüksək fotositotoksikliq nümayiş etdirmişlər, belə ki, hətta maddələrin ən aşağı qatılığında belə apoptoz müşahidə edilmişdir. Beləliklə aparılan ədəbiyyat icmalı fullerenlərin müxtəlif xəstəliklərin müalicəsində yüksək effektivliyə malik olduğunu göstərməsinə baxmayaraq, hələlik az öyrənilmiş sayılır**.**

Açar sözlər:nanotexnologiya, fullerenlər, antioksidant, nanohissəciklər, fototoksiklik, bioloji aktivlik, dərman preparatları.

APPLICATION OF FULLERENES IN MEDICINE AND BIOLOGY

ABSTRACT

At present, fullerenes are oneof the most demanded nanomaterials in the science and materials technology. One of the promising areas of their application is biology and medicine.

In the present work the literary review on some aspects of the fullerene usage as medical productsis resulted. Articles of foreign authors covered by the electronic databases Elsevier - ScienceDirect, SCOPUS and Springer References, Thomson Reutershave been considered. The literature analysis showsthat application of fullerenes in medicine is connected basically with purposeful delivery of medicines to the affected areas of tissues and cellular substances.

Thus fullerenes demonstrate high photo-cytotoxicity in relation to cancer cells: it is observed the apoptosis even at small concentrations of fullerenes.

As a whole, the resultedliterary review shows considerable efficiency and usefulness of fullerenes at treatment of some diseases. At the same time, all effects stemmed from the action of fullerenes are still poorly studied that is an essential obstacle for nonspecific application of fullerenes in live organisms.

Keywords: nanotechnology, fullerenes,nanoparticles, fototoxic, biological activity, medicines.

Достижения нанотехнологии в медицине используются для повышения качества диагностики и лечения пациентов. Ученые пытаются использовать новые разработки в фармакологии, чтобы добиться увеличения эффективности и уменьшения побочных действий лекарственных препаратов. С их помощью стало возможно оказывать «точечное» воздействие на человеческий организм, лечить только орган, который поражен, не задевая другие органы или ткани.

Нанотехнологии на сегодняшний день широко применяются именно для точечной доставки лекарственных средств, что является особенно актуальным для терапии онкологических заболеваний, патологий нервной и сердечно-сосудистой систем, в спортивной медицине. В настоящее время в экспериментальной и клинической фармакологии используют такие наноструктуры: фуллерены, обладающие антиоксидантным, антибластомным действием. Они повышают проницаемость мембран клеток, способны проникать через гистогематические барьеры и клеточные мембраны; нанотрубки, обладающие антиоксидантным и антибластомным действием. Они замыкаются в липосомы при самосборке; дендримеры, обладающие антибластомным действием. Они выступают в роли транспортеров лекарственных средств; липосомы, которые обладают антиагрегантным и антиоксидантным действием, повышают биодоступность и транспортируют лекарства; нанокластеры, обладающие антиоксидантным действием. Они структурируют воду, повышают синтез АТФ, усиливают восприимчивость к лекарствам, ускоряют биохимические реакции и метаболизм лекарств в организме. Существенное внимание ученые уделяют фосфолипиднымнаночастицам, которые применяются для введения вакцин и лекарственных соединений. Задачами лекарственных средств нового поколения является снабжение их такими системами доставки, которые обеспечивают постепенной дробное поступление лекарств в строго определенные органы или клетки-мишени, и оптимизация фармакологических свойств лекарственного вещества. Разработанные системы доставки используются во всех отраслях медицины: в эндокринологии, кардиологии, пульмонологии, онкологии и других. Их эффективность в значительной степени превышает эффективность обычных лекарственных форм. Фуллерены - это сложные органические молекулы, имеющие шарообразную форму и полые внутри. Стенки фуллеренов непроницаемые для каких-либо материальных частиц: ионов, атомов, молекул. Ученые проводят исследования средств на основе фуллереновыхнаносфер C_{60}. На их поверхности упорядоченно располагаются химические группы, подобранные таким образом, чтобы могли связываться с ранее выбранными клетками-мишенями, и были эффективны в борьбе с такими вирусными заболеваниями, как грипп и ВИЧ, а также нейродегенеративными, кардиологическими и онкологическими заболеваниями, остеопорозом и заболеваниями сосудов. Нанотехнологии применяются как для создания новых лекарственных средств, так и для совершенствования хорошо известных лекарственных препаратов с целью повышения эффективности действия, улучшения биодоступности и уменьшения побочных эффектов. Применение нанотехнологий оказывает существенное влияние на создание новых лекарственных форм и систем доставки, поскольку ведущим фактором является именно наноразмер. Кроме этого наноносители обладают такими преимуществами, как высокая способность к проникновению активных компонентов внутрь клетки, улучшенные фармакокинетические показатели, возможность создания альтернативных лекарственных форм, а также переход от инъекционных форм препаратов к назальным и трансдермальным. Еще одним важным преимуществом наночастиц как лекарственной формы выступает постепенное высвобождение лекарственного ве-

щества, содержащегося в них, что ведет к пролонгированию времени его действия. Для доставки лекарственного вещества в нужное место организма используются миниатюрные (меньше 1 мк) капсулы, имеющие нанопоры. Проходят испытания такие микрокапсулы для доставки и физиологически контролируемого процесса выделения инсулина при сахарном диабете первого типа. Использование пор, размеры которых не превышают 6 нм, дает возможность защитить содержимое капсулы от агрессивного воздействия иммунной системы человека. С помощью этого инсулинпродуцирующие клетки животного можно помещать внутрь капсулы и они не будут отторгнуты организмом. Также исследуется возможность фуллеренов играть роль «ловушки» для свободных радикалов и дается оценка их противовирусной активности. Фуллерены обладают хорошей адсорбционной способностью, что способствуют созданию сорбентов на их основе для терапии атеросклероза. Таким образом, перспектива использования достижений нанотехнологии в фармакологии предвещает решение многих поставленных задач. Преимущества, которые от этого получит медицина, бесспорны, однако на пути к достижению цели периодически возникают проблемы и препятствия. Чего больше приносит наномедицина человечеству: пользы или вреда покажет время.

Современный этап научных исследований в смежных областях химии, физики и фармакологии наноразмерных углеродных кластеров характеризуется повышенным интересом к проблеме создания водорастворимых гибридных соединений на основе фуллерена C_{60} (соединений, в которых к фуллерену C_{60} в качестве одного адденда присоединяется аминокислота для придания ему водорастворимости, а в качестве второго – функциональные группы, обладающие биологической активностью). Производные фуллерена C_{60} привлекают внимание уникальной химической структурой углеродного сфероида, его способностью переводить кислород в синглетное состояние, проявлять мембранотропные и антирадикальные свойства, противовирусную активность и цитотоксическое действие на опухолевые клетки при фотодинамической терапии. Именно по этой причине фуллерен C_{60}рассматривается в химической фармакологии как весьма перспективный носитель функциональных группировок, обладающих фармакологической активностью. К их числу относятся группировки из класса аминокислот или пептидов, придающих водорастворимость производным фуллерена, а также адденды, обеспечивающие антиоксидантную активность, люминесцентные свойства или являющиеся донорами монооксида азота (нитраты, гидроксамовые кислоты и др.).

Патология процессов опухолевого роста и метастазирования до сих пор остается одной из главных в современной медицине, что является мотивацией для изучения противоопухолевой активности новых водорастворимых гибридных соединений на основе фуллерена C_{60}

Перспектива внедрения производных фуллерена C_{60} в медицинскую практику обусловлена их низкой токсичностью, амфифильными свойствами, что позволяет рассматривать фуллерен в качестве средства доставки биологически активных группировок к клеткам-мишеням.

Из сказанного очевидна актуальность проблемы направленного создания гибридных соединений на основе фуллеренов с заданной биологической активностью и изучение их физико-химических свойств.

Актуальной проблемой развития современных нанотехнологий является создание новых материалов для медицины, основанных на создании гибридных наноструктур. Значи-

тельное место среди современныхнаноматериалов занимают наноуглеродные структуры, в том числе фуллерены. Активно развиваются работы по созданию водорастворимых производных фуллеренов, которые обладают высокой биосовместимостью и проявляют широкий спектр биологической активности. Недавно был предложен новый подход к дальнейшей модификации аминокислотных производных фуллерена [1].

Существенно расширить возможности создания гибридных наноструктур на основе фуллеренов можно за счет присоединения к фуллереновому ядру второго адденда путем замещения атома водорода, введенного в структуру фуллерена в процессе присоединения аминокислоты. Таким образом, открывается возможность создания широкого набора биосовместимых гибридных структур с помощью комбинации двух различных аддендов: один из них, аминокислота, придает фуллереновому ядру водорастворимость, а второй – дополнительные биологические свойства, в том числе антиоксидантные, способность донировать оксид азота, выступать фотосенсибилизатором или ингибировать ключевые ферменты.

За последнее десятилетие выявлены различные аспекты противоопухолевого действия экзогенных доноров монооксида азота. Они повышают терапевтическую эффективность цитостатиков, тормозят процесс метастазирования экспериментальных опухолей и модулируют чувствительность лекарственно-резистентных опухолей к цитостатической терапии.

Для усиления биологической эффективности производных фуллерена использованы недавние открытия в области физиологической активности оксида азота. Известно, что оксид азота контролирует тонус сосудов, служит модулятором окислительных реакций, процесса апоптоза и иммунных реакций. В ИПХФ РАН впервые был обнаружен хемосенсибилизирующий эффект доноров оксида азота при терапии рака, позволяющий достичь практически 100% выживания экспериментальных животных [2].

Для исследования противоопухолевых эффектов производных фуллерена были синтезированы гибридные структуры на основе фуллерен-пролина с биологически активными донорами NO, а также с антиоксидантом карнозином. Обнаружен значительный противоопухолевый эффект действия такихнаноструктур. Новые гибридные наноструктуры выступали как эффективные хемосенсибилизаторы, которые вызывали излечение до 67 % животных с лейкемией P388 при введении данных соединений в комбинации с клиническимицитостатикомциклофосфаном. Аналогичные гибридные молекулы выступают как выраженные ингибиторы процесса метастазирования при введении в комбинации с цитостатиками. При этом терапевтическая доза цитостатиков снижена в 10 раз, что обеспечивает уменьшение их токсичности и предотвращает развитие резистентности.

В последние годы производные фуллеренов привлекают внимание исследователей в области медицинской химии благодаря широкому спектру обнаруженной у них биологической активности, которая позволяет рассматривать их как перспективные соединения для разработки потенциальных лекарственных препаратов, в том числе для лечения социально-значимых заболеваний, таких как нейродегенеративные расстройства, приводящие к деменции.

Благодаря многочисленным исследованиям свойств фуллерена и его производных за последние десятилетия был обнаружен широкий спектр биологической активности этих соединений. Результаты публикаций позволяют предполагать, что класс производных фуллерена является перспективным с точки зрения их применения в биологии и медицине.

Известно, что производные фуллеренов могут обладать мембранотропными свойствами [3-8], которые являются важным фактором при создании на их основе лекарственных препаратов, так как мембранотропность определяет способность соединений проникать через клеточные мембраны и достигать внутриклеточных мишеней, что определяет терапевтическую активность соединения, а также параметры его фармакокинетики. Интересным фактом является разработка группы ученых [9], впервые синтезировавших производное фуллерена с четырьмя положительными зарядами, которое способно доставлять генетический материал при лечении генетических болезней. Оно связывается с двухцепочечнойплазмидой ДНК и переносит ее в клетки с эффективностью, сопоставимой с коммерческими реагентами. В 2002 году И. М. Андреев и соавторы [10] показали, что производные фуллерена C_{60} транспортируются через биологические мембраны как липофильные ионы, тем самым вызывая деполяризацию мембраны. Р. А. Котельниковой с коллегами [3] показано *invitro*, что аминокислотные производные фуллерена проникают через липидный бислой во внутренний объем липосом, не нарушая целостность мембраны. Результаты работы [4] свидетельствуют о легком проникновении производных фуллерена через биологические мембраны клеток различного типа.

Фуллерены, обладающие уникальной электронной структурой, обнаруживают ярко выраженные донорно-акцепторные свойства. При возбуждении квантом света они способны выступать в качестве доноров электронов [11], в то время как в своем основном сотоянии они проявляют электронакцепторные свойства [12]. Исходя из способности донировать электроны, фуллерены и их производные могут найти свое применение в фотодинамической терапии злокачественных опухолей [13-16]. Результаты последних работ показали, что комплексы фуллерена с красителем эффективно поглощают в видимой области спектра и при фотовозбуждении генерируют активные радикалы, что приводит к разрушению клеток раковой опухоли. Примерами таких комплексов являются комплексы водорастворимых производных фуллерена C_{60} с Фотосенсом [17] и с противоопухолевым антибиотиком рубоксилом [18].Объединение рубоксила в одну структуру с фуллереном приводило к существенному усилению его противоопухолевых свойств, увеличивая среднюю продолжительность жизни экспериментальных животных на 260% по сравнению 140% для рубоксила. При этом токсичность данного препарата снижена в 4 раза по сравнению с исходным препаратом. Также известны данные о противоопухолевой активности некоторых производных фуллеренов без облучения [19], что свидетельствует о потенциальной возможности применения их в химиотерапии. В работе [20] показано, что наночастицы [Gd@C82(OH)22]n ингибируют пролиферацию опухолевых клеток при низкой токсичности. Наоборот, способность фуллеренов и их производных выступать акцепторами электронов придает им антирадикальные и антиоксидантные свойства [7, 19, 21-26]. В работе [27] утверждается, что карбоксифуллерены индуцируют накопление внутриклеточной супероксиддисмутазы (СОД), что возможно играет важную роль в их разнообразной антиоксидантной активности.

Следующим этапом исследования стало [28] изучение влияния комплексов фуллерена C_{60}/ПВП и C_{60}/липоидол на течение неопластических процессов. При оценке эффективности однократного внутрибрюшного введения 0,2 мл водного раствора комплекса C_{60} /ПВП с содержанием фуллерена 0,1% животным с экспериментальной асцитной формой рака Эрлиха на 11-е сутки выявлено незначительное снижение количества асцитной жидкости в брюшной полости, в среднем, на 7,5% у животных, которым вводили комп-

лекс, по сравнению с животными контрольных групп. У опытной группы выявлено снижение общего количества живых опухолевых клеток в асцитной жидкости, в среднем, на 32% и увеличение общего числа мертвых атипичных клеток более чем в 2,5 раза по сравнению с животными 1-й и 2-й контрольных групп. Необходимо отметить, что полученные результаты не имеют статистической достоверности ($p>0,05$). Результаты исследования влияния комплекса C_{60}/липоидол с содержанием фуллерена 0,15% на течение опухолевого процесса на бедре с выраженным инфильтративным ростом позволили установить его тормозящее действие на опухолевый рост. Так, на 16-е сутки снижение интенсивности роста опухоли у животных, которым был введен комплекс C_{60}/липоидол, составило 48%, а на 21-е сутки – 35% по сравнению с контрольной группой. Полученные результаты также статистически не достоверны ($p>0,05$).

У животных всех опытных групп отсутствовали признаки интоксикации в связи с введением фуллереновых комплексов и воспалительные явления в местах их введения. Таким образом, фуллереновые комплексы C_{60}/ПВП и C_{60}/липоидол не проявляют воспалительного и острого токсического действия на организм экспериментальных животных, Внутрибрюшинное однократное введение комплекса C_{60}/ПВП животным с асцитной формой рака Эрлиха снижает число живых и повышает число мертвых опухолевых клеток в асцитической жидкости. Введение комплекса C_{60}/липоидол в ткани, окружающие подкожный опухолевый узел на бедре, задерживает рост опухоли [28].

В мировую практику клинической онкологии интенсивно внедряются новые современные технологии лечения опухолевых заболеваний – монарная (радиологическое уничтожение новообразований с помощью введения соответствующих короткоживущих радионуклидов), бинарная (или нейтронозахватная) – эта технология разработана для избирательного воздействия на злокачественные новообразования и использует тропные к опухолям препараты, содержащие нерадиоактивные нуклиды (B^{10}, Cd^{113}, Gd^{157} и др.), которые, поглощая тепловые нейтроны, способны генерировать вторичное α-излучение, губительное для целевых опухолевых клеток-мишеней и достаточно безопасное для нормальных, здоровых органов и тканей и триадная-последовательное введение в организм комбинации из двух и более, по отдельности неактивных и безвредных компонентов, тропных к опухолевым тканям и способным в них селективно накапливаться, вступать друг с другом в химическое взаимодействие и уничтожать опухолевые новообразования под действием слабых сенсибилизирующих внешних воздействий или излучений.

Еще одним направлением по разработке кластерных агентов, специфически сорбирующихся и накапливающихся в опухолевых клетках, необходимых для диагностики и лечения рака, является синтез производных карборанов [29-32] и эндоэдрических элементосодержащих, в том числе радионуклидосодержащих (Y^{90}, Zr^{95}, Fe^{59}, Eu^{147}, Eu^{148}, Eu^{155}, Tm^{170}, Rn^{222}, U^{230}, Pu^{237}, Cm^{240}, Cm^{241}, Es^{253}) бакминсерфуллеренов [33-54]. Яв-ляется перспективным изучение, в том числе и методом квантово-химического модел-ир-вания, возможности применения и других нуклидов и радионуклидов для диагностики и терапии онкологических заболеваний. В данной работе представлены результаты квантово-химического проектирования эндоэдрических индийсодержащих производных бакминстерфуллеренов C_{60} и C_{70} для разработки радионуклидных наноразмерных агентов-истребителей опухолевых новообразований.

Перспективными для применения в медицине являются эндометаллофуллерены на основе Gd^{3+} ($Gd@C_{82}$). Известно, что органические комплексы на основе Gd^{3+} широко применяются в качестве контрастирующих веществ в медицинской ЯМР томографии, в фо-

тонзахватной и нейтронзахватной терапии опухолей. Введение иона Gd^{3+} в фуллереновый сфероид полностью исключает его токсическое действие на организм, позволяет контролировать доставку в область патологии и выведение из организма. Известно, что модифицированные $Gd@C_{82}$ проявляют противоопухолевую активность и в то же время вызывают в 20-50 раз более высокую релаксацию протонов по сравнению традиционными контрастирующими веществами. Применение эндометаллофуллеренов на основе Gd^{3+} позволяет прогнозировать создание высокоэффективных биосовместимых препаратов, которые одновременно могут быть использованы в качестве диагностического и противоопухолевого препарата в рамках трех методик – ЯМР-томографии, фотон-захватной и нейтрон-захватной терапии. В ИПХФ РАН впервые разработана методика синтеза и выделения $Gd@C_{82}$ в препаративных количествах, достаточных для их применения в качестве функциональных препаратов, в том числе в диагностике и терапии [55]. Показано, что полученные по такой методике эндометаллофуллерены не обладают токсичностью. Проводятся исследования по их направленной модификации и использованию в качестве ЯМР-релаксаторов [56]. Результаты исследований указывают на пути создания высоко эффективных гибридных структур на основе водорастворимых производных фуллерена, обладающих противоопухолевым, антиметастатическим, противовирусным и нейропротекторным действием, способных выступать в качестве эффективных диагностических средств.

Таким образом, комбинированное использование арсенала методов и подходов физики, химии и молекулярной биологии позволяет прогнозировать создание на базе фуллеренов новых биосовместимых и биологически активных наноструктур для широкого применения в медицине. Такие структуры и материалы отличаются малой

токсичностью и высокой селективностью действия на биологические системы различного уровня организации, и могут послужить основой для создания принципиально новых лекарственных соединений для лечения и диагностики широкого спектра социально значимых заболеваний (онкология, кардиология, болезни Альцгеймера и Паркинсона, СПИД, грипп и другие вирусные инфекции).

ЛИТЕРАТУРА

1. Масалова О.В., Шепелев А.В., Атанадзе С.Н., Парнес З.Н., Вольпина О.М.,Семилетов Ю.А., Кущ А.А. Доклады Академии наук, 1999, 369, 180-183. (Masalova O.V., Şepelev A.V., Atanadze S.N., Parnes Z.N., Volpina O.M., Semiletov Yu.A., Kuş A.A. DokladıAkademiinauk, 1999, 369, 180-183.)
2. Konovalova N.P., Goncharova S.A., Volkova L.M., Rayevskaya T.A., EremenkoL.T., Korolev A.M. Nitric Oxide: Biology and Chemistry, 2003, 8, 59-64.
3. Kotelnikova, R. A. Nanobionics of pharmacologically active derivatives of fullerene C60 / R. A. Kotelnikova, G. N. Bogdanov, E. C. Frog et al. // Journal of Nanoparticle Research. − 2003. – V. 5. − P. 561–566.
4. Andreev, I. Penetration of fullerene C60 derivatives through biological membranes / I. Andreev, A. Petrukhina, A. Garmanova et al. // Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures. − 2008. – V. 16, Iss. 2. − P. 89–102.
5. Bedrov, D. Passive transport of C60 fullerenes through a lipid membrane: a molecular dynamics simulation study / D. Bedrov, G. D. Smith, H. Davande, L. Li // J. Phys. Chem. − 2008. – V. 112, Iss. 7. − P. 2078−2084.
6. Полетаева, Д. А. Оценка мембранотропности водорастворимых полизамещенных производных фуллеренов люминесцентными методами / Д. А. Полетаева, Р. А. Котельникова, Д. В. Мищенко, А. Ю. Рыбкин, А. В. Смолина,И. И. Файнгольд, П. А. Трошин, А. Б. Корнев, Е. А. Хакина, А. И. Котельников // Российские нанотехнологии. − 2012. – Т.7, № 3-4. − С. 64−68. 108 (Poletaeva, D. A. Oçenka membran otropnosti vodorastvorimıx polizameşennıx proizvodnıx füllerenov lyuminesçentnımi metodam/ D. A. Poletaeva, R. A. Kotelnikova, D. V. Mişenko, A. Yu. Rıbkin, A. V. Smolina, İ. İ. Faynqold, P. A. Troşin, A. B. Kornev, E. A. Xakina, A. İ. Kotelnikov // Rossiyskie nanotexnoloqii. – 2012. – T.7, № 3-4. − S. 64−68. 108)

7. Liu, Q. C70-carboxyfullerenes as efficient antioxidants to protect cells against oxidative-induced stress / Q. Liu, X. Zhang, X. Zhang et al. // ACS Appl Mater Interfaces. − 2013. −V. 5, Iss. 21. − P. 11101−11107.
8. Bozdaganyan, M. E. Comparative computational study of interaction of C60-fullerene and tris-malonyl - C60-fullerene isomers with lipid bilayer: relation to their antioxidant effect / M. E. Bozdaganyan, P. S. Orekhov, A. K. Shaytan, K. V. Shaitan // PLoS One. − 2014. – V. 9, Iss. 7. − P. e102487.
9. Nakamura, E. Functionalized Fullerene as an Artificial Vector for Transfection / E. Nakamura, H. Isobe, N. Tomita et al. // Angew. Chem. Int. Ed. − 2000. – V. 39, Iss. 23. − P. 4254–4257.
10. Chaudhuri, P. Fullerenol-cytotoxic conjugates for cancer chemotherapy / P. Chaudhuri, A. Paraskar, S. Soni et al. // ACS Nano – 2009. – V. 3, Iss.9. – P. 2505–2514.
11. Krusic, P. J. Radical reactions of C60 / P. J. Krusic, E. Wasserman, P. N. Keizer et al. // Science. – 1991. – V. 254, Iss. 5035. – P. 1183–1185.
12. Ikeda, A. Induction of cell death by photodynamic therapy with water-soluble lipid-membrane-incorporated [60]fullerene / A. Ikeda, Y. Doi, K. Nishiguchi et al. // Org. Biomol. Chem. – 2007. – V. 5, Iss. 8. – P. 1158–1160.
13. Markovic, Z. Biomedical potential of the reactive oxygen species generation and quenching by fullerenes (C60) / Z. Markovic, V. Trajkovic // Biomaterials. – 2008. – V. 29, Iss. 26. – P. 3561–3573.
14. Liao, F. Anticancer effects of fullerene [C60] included in polyethylene glycol combined with visible light irradiation through ROS generation and DNA fragmentation on fibrosarcoma cells with scarce cytotoxicity to normal fibroblasts / F. Liao, Y. Saitoh, N. Miwa // Oncol Res. – 2011. – V. 19, Iss. 5. – P. 203–216.
15. Ikeda, A. Cyclodextrincomplexed [60]fullerene derivatives with high levels of photodynamic activity by long wavelength excitation / A. Ikeda, T. Iizuka, N. Maekubo et al. // ACS Med ChemLett. – 2013. – V. 4, Iss. 8. – P. 752–756.
16. Котельников, А. И. Фотодинамическая активность гибридной наноструктуры на основе поликатионного производного фуллерена и фталоцианинового красителя фотосенса / А. И. Котельников, А. Ю. Рыбкин, Н. С. Горячев и др. // Доклады Академии наук. – 2013. – Т. 452, № 4. – С. 408–412. (Kotelnikov, A. İ. Fotodinamiçeskaya aktivnost qibridnoy nanoctrukturı na osnove polikationnoqo proizvodnoqo füllerena i ftalacianinovoqo krasitelya fotosensa / A. İ. Kotelnikov, A. Yu. Rıbkin, N. S. Qoryaçev i dr. // Dokladı Akademii nauk. – 2013. – T. 452, № 4. – S. 408–412.)
17. Kotelnikov, A. I. Hybrid photoactive fullerene derivative-ruboxyl nanostructures for photodynamic therapy / A. I. Kotelnikov, A. Yu. Rybkin, E. A. Khakina et al. // Org Biomol Chem. – 2013.-V. 11, Iss. 26.-P. 439-4404.
18. Kornev, A. V. Synthesis and biological activity of a novel water-soluble methano[60] fullerene tetracarboxylic derivative / A. V. Kornev, A. S. Peregudov, V. M. Martinenko et al. // Mendeleev Communications. – 2013. – V. 23, Iss. 6. – C. 323–325.
19. Meng, J. Biological characterizations of [Gd@C82(OH)22]n nanoparticles as fullerene derivatives for cancer therapy / J. Meng, X. Liang, X. Chen, Y. Zhao // IntegrBiol (Camb). – 2013. – V. 5, Iss. 1. – P. 43–47.
20. Wang, I. C. C60 and water-soluble fullerene derivatives as antioxidants against radical-initiated lipid peroxidation / I. C. Wang, L. A. Tai, D. D. Lee et al. // J. Med. Chem. – 1999. – V. 42, Iss. 22. – P. 4614–4620.
21. Lai, H. S. Free radical scavenging activity of fullerenol on the ischemia-reperfusion intestine in dogs / H. S. Lai, W. J. Chen, L. Y. Chiang // World J. Surg. – 2000. – V. 24, Iss. 4. – P. 450–454.
22. Ali, S. S. A biologically effective fullerene (C60) derivative with superoxide dismutase mimetic properties / S. S. Ali, J. I. Hardt, K. L. Quick et al. // Free Radic. Biol. Med. – 2004. – V. 37, Iss. 8. – P. 1191–1202.
23. Kornev A.B., Peregudov A.S., Martynenko V.M. et al. Chem. Commun., 2011, 47,8298–8300.
24. Andrievsky, G. V. Peculiarities of the antioxidant and radioprotective effects of hydrated C60 fullerene nanostuctures in vitro and in vivo / G. V. Andrievsky, V. I. Bruskov, A. A. Tykhomyrov, S. V. Gudkov // Free Radic. Biol. Med. – 2009. – V. 47, Iss. 6. – P. 786–793.
25. Kadowaki, A. The antioxidative effect of fullerenes during the peroxidation of methyl linoleate in toluene / A. Kadowaki, S. Iwamoto, R. Yamauchi // BiosciBiotechnolBiochem. – 2012. – V. 76, Iss. 1. – P. 212–214.
26. Pradhan, A. Polyhydroxy fullerene binds cadmium ions and alleviates oxidative stress induced by metals in yeasts / A. Pradhan, J. P. Pinheiro, S. Seena et al. // Appl. Environ. Microbiol. – 2014. – V. 80, Iss. 18. – P. 5874–5881.
27. Liu, Q. Protective effect of C70-carboxyfullerene against oxidative-induced stress on postmitotic muscle cells / Q. Liu, J. Zheng, M. Guan et al. // ACS Appl Mater Interfaces. – 2013. – V. 5, Iss. 10. – P. 4328–4333.

28. Lin, H.S. Fullerenes as a new class of radioprotectors / H.S. Lin [et al.] // Int. J. Radiat.Biol. – 2001. – Vol. 77, № 2. – P. 235–239.

29. Рудаков, Д.А. Синтез и химические свойства карборанов. Дикарбаундекарбораны, металло- и металлакарбораны, азометины, сложные эфиры, пероксиды, соли карборанкарбоновых кислот / Д.А. Рудаков, Е.А. Дикусар, З.П. Зубрейчук – Saarbrücken, Deutschland: LAPLAMBERTAcademicPublishing / OmniScriptumGmbH&Co. KG, 2013. – 436 с.(Rudakov, D.A. Sintez i ximiçeskie svoystva karboranov. Dikarbayndekarboranı, metallo- i metallakarboranı, azometinı, slojnıe efirı, peroksidı, soli karborankarbonovıx kislot / D.A. Rudakov, E.A. Dikusar, Z.P. Zubreycuk)

30. Дикусар, Е.А. Разработка и квантово-химическое моделирование агентов для бор-нейтронозахватной диагностики и терапии онкологических заболеваний – холестериновых эфиров карборан-*C*-карбоновых кислот / Е.А. Дикусар, А.Л. Пушкарчук, В.М. Зеленковский, В.И. Поткин, Д.А. Рудаков, С.Г. Стёпин // Вестник фармации. – 2013. – № 1-58. – С. 20-23.(Dikusar, E.A. Razrabotka i kvantovo-ximiçeskoe modelirovanie aqentov dlya bor-neytronozaxvatnoy diaqnostiki i terapii onkoloqiçeskix zabolevaniy – xolesterinovıx efirov karboran-*S*-karbonovıx kislot / E.A. Dikusar, A.L. Puşkarçuk, V.M. Zelenkovskiy, V.I. Potkin, D.A. Rudakov, S.Q. Stepin // Vestnik farmacii. – 2013. – № 1-58. – S. 20-23.)

31. Дикусар, Е.А. Производные карборанов в качестве агентов БНЗ-терапии / Е.А. Дикусар, В.М. Зеленковский, Д.А. Рудаков, А.В. Клецков, А.Л. Пушкарчук, А.Г. Солдатов // Химия, структура и функции биомолекул. IV Международная научная конференция, посвященная 100-летию со дня рождения академика А.А. Ахрема. – Минск, 17-19 октября 2012 г. – Минск, 2012. – С. 99.(Dikusar, E.A. Proizvodnıe karboranov v kaçestve aqentov BNZ-terapii / E.A. Dikusar, V.M. Zelenkovskiy, D.A. Rudakov, A.V. Kleckov, A.L. Puşkarçuk, A.Q. Soldatov // Ximiya, struktura i funkcii biomolekul. IV Mejdunarodnaya nauçnaya konferenciya, posvyaşennaya 100-letiyu so dnya rojdeniya akademika A.A. Axrema. – Minsk, 17-19 oktyabrya 2012 q. – Minsk, 2012. – S. 99.)

32. Дикусар, Е.А**.** Холестериновые эфиры карборанкарбоновых кислот в качестве агентов бор-нейтронозахватной терапии опухолевых заболеваний – синтез и квантово-химическое моделирование / Е.А. Дикусар, В.И. Поткин, А.Л. Пушкарчук, В.М. Зеленковский, Д.А. Рудаков, С.А. Кутень // Сб. трудов I Международной Интернет-конф.: На стыке наук. Физико-химическая серия. –Казань, 24-25 января 2013 г. – Казань: Из-во «Казанский ун-т», 2013. – С. 81-82.(Dikusar, E.A**.** Xolesterinovıe efirı karborankarbonovıx kislot v kaçestve aqentov bor-neytronozaxvatnoy terapii opuxolevıx zabolevaniy – sintez i kvantovo-ximiçeskoe modelirovanie / E.A. Dikusar, V.I. Potkin, A.L. Puşkarçuk, V.M. Zelenkovskiy, D.A. Rudakov, S.A. Kutenь // Sb. trudov I Mejdunarodnoy Internet-konf.: Na stıke nauk. Fiziko-ximiçeskaya seriya. –Kazanь, 24-25 yanvarya 2013 q. – Kazanь: Iz-vo «Kazanskiy un-t», 2013. – S. 81-82.)

33. Дикусар, Е.А. Квантовохимическое моделирование эндоэдрических производных бакминстерфуллереновGd≅C_{60}(CHR)$_2$ и Gd≅C_{80}(CHR)$_2$ / Е.А. Дикусар, В.М. Зеленковский, В.И. Поткин, А.А. Юдин // Теорет. и эксперим. химия. – 2010. – Т. 46, № 4. – С. 208-211.(Dikusar, E.A. Kvantovoximiçeskoe modelirovanie endoedriçeskix proizvodnıx bakminsterfullerenov Gd≅C_{60}(CHR)$_2$ i Gd≅C_{80}(CHR)$_2$ / E.A. Dikusar, V.M. Zelenkovskiy, V.I. Potkin, A.A. YUdin // Teoret. i eksperim. ximiya. – 2010. – T. 46, № 4. – S. 208-211.)

34. Дикусар, Е.А. Квантово-химическое моделирование процесса образования цвиттер-ионов у эндоэдрических производных бакминстерфуллеренов 1,2-(NH_3)≅C_{180}(HR), 1,2-(NH_3)≅C_{240}(HR) и 1,2-(NH_3)@C_{540}(HR) / Е.А. Дикусар, В.М. Зеленковский, В.И. Поткин // Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах: сб. науч. ст. / редкол.: П.А. Витязь (отв. ред.) [и др.]. – Минск: Изд. центр БГУ, 2011. – С. 56-61.(Dikusar, E.A. Kvantovo-ximiçeskoe modelirovanie processa obrazovaniya cvitter-ionov u endoedriçeskix proizvodnıx bakminsterfullerenov 1,2-(NH_3)≅C_{180}(HR), 1,2-(NH_3)≅C_{240}(HR) i 1,2-(NH_3)@C_{540}(HR) / E.A. Dikusar, V.M. Zelenkovskiy, V.I. Potkin // Fullerenı i nanostrukturı v kondensirovannıx sredax: sb. nauç. st. / redkol.: P.A. Vityazь (otv. red.) [i dr.]. – Minsk: Izd. centr BQU, 2011. – S. 56-61.)

35. Дикусар, Е.А. Квантово-химические расчеты структур металлофуллеренов / Е.А. Дикусар, В.М. Зеленковский, В.И. Поткин, Д.А. Рудаков // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: сб. науч. тр. / Нац. акад. наук Беларуси, Ин-т химии новых материалов; науч. ред. В.Е. Агабеков, Е.В. Королева, К.Н. Гусак. – Минск: Беларус. навука, 2011. – С. 133-140.(Dikusar, E.A. Kvantovo-ximiçeskie rasçetı struktur metallofullerenov / E.A. Dikusar, V.M. Zelenkovskiy, V.I. Potkin, D.A. Rudakov // Ximiçeskie reaktivı, reaqentı i processı malotonnajnoy ximii: sb. nauç. tr. / Nac. akad.

nauk Belarusi, In-t ximii novıx materialov; nauç. red. V.E. Aqabekov, E.V. Koroleva, K.N. Qusak. – Minsk: Belarus. navuka, 2011. – S. 133-140.)

36. Дикусар, Е.А. Оценка возможности использования эндоэдрических радон^{222}-содержащих производных бакминстерфуллеренов C_{60} и C_{80} в качестве нанороботов-истребителей опухолевых новообразований / Е.А. Дикусар, В.М. Зеленковский, А.Л. Пушкарчук, В.И. Поткин, Д.А. Рудаков, А.Г. Солдатов, А.В. Холопцев, С.Г. Стёпин // Вестник фармации. – 2012. № 4-58. – С. 102-105. (Dikusar, E.A. Ocenka vozmojnosti ispolzovaniya endoedriçeskix radon^{222}-soderjaşix proizvodnıx bakminsterfullerenov C_{60} i C_{80} v kaçestve nanorobotov-istrebiteley opuxolevıx novoobrazovaniy / E.A. Dikusar, V.M. Zelenkovskiy, A.L. Puşkarçuk, V.I. Potkin, D.A. Rudakov, A.Q. Soldatov, A.V. Xolopcev, S.Q. Stepin // Vestnik farmacii. – 2012. № 4-58. – S. 102-105.)

37. Дикусар, Е.А. Оценка возможности использования эндоэдрических радон-222-содержащих производных бакминстерфуллеренов C_{60} и C_{80} в качестве нанороботов – истребителей опухолевых новообразований / Е.А. Дикусар, В.М. Зеленковский, А.Л. Пушкарчук, Д.А. Рудаков, С.Я. Килин, А.Г. Солдатов, А.В. Холопцев, Г.Ф. Батраков // Медицинские новости. – 2013. – № 3 (222). – С. 11-12. (Dikusar, E.A. Ocenka vozmojnosti ispolzovaniya endoedriçeskix radon-222-soderjaşix proizvodnıx bakminsterfullerenov C_{60} i C_{80} v kaçestve nanorobotov – istrebiteley opuxolevıx novoobrazovaniy / E.A. Dikusar, V.M. Zelenkovskiy, A.L. Puşkarçuk, D.A. Rudakov, S.YA. Kilin, A.Q. Soldatov, A.V. Xolopcev, Q.F. Batrakov // Medicinskie novosti. – 2013. – № 3 (222). – S. 11-12.)

38. Дикусар, Е.А. Эндоэдрические радон-222-содержащие производные бакминстерфуллеренов C_{60} и C_{80} / Е.А. Дикусар, В.М. Зеленковский, А.Л. Пушкарчук, В.И. Поткин, Д.А. Рудаков, А.Г. Солдатов, А.В. Холопцев // Углеродные наночастицы в конденсированных средах: сборник научных статей. – Минск: Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова, 2013. – С. 246-250. (Dikusar, E.A. Endoedriçeskie radon-222-soderjaşie proizvodnıe bakminsterfullerenov C_{60} i C_{80} / E.A. Dikusar, V.M. Zelenkovskiy, A.L. Puşkarçuk, V.I. Potkin, D.A. Rudakov, A.Q. Soldatov, A.V. Xolopcev // Uqlerodnıe nanoçastici v kondensirovannıx sredax: sbornik nauçnıx statey. – Minsk: Institut teplo- i massoobmena im. A.V. Lıkova, 2013. – S. 246-250.)

39. Рудаков, Д.А. Квантово-химическое моделирование холестериновых эфиров *о*-, *м*- и *п*-карборан-*С*-карбоновых кислот и фуллереновыхэндокластеров / Д.А. Рудаков, Е.А. Дикусар, А.Л. Пушкарчук, В.М. Зеленковский, В.И. Поткин // Материалы VI Всероссийской молодежной школы-конференции «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул». Сборник статей. – 30 сентября – 4 октября 2013 г. – Иваново: ИГХТУ, 2013. – С. 270-274. (Rudakov, D.A. Kvantovo-ximiçeskoe modelirovanie xolesterinovıx efirov *o*-, *m*- i *p*-karboran-*S*-karbonovıx kislot i fullerenovıx endoklasterov / D.A. Rudakov, E.A. Dikusar, A.L. Puşkarçuk, V.M. Zelenkovskiy, V.I. Potkin // Materialı VI Vserossiyskoy molodejnoy şkolı-konferencii «Kvantovo-ximiçeskie rasçeti: struktura i reakcionnaya sposobnost orqaniçeskix i neorqaniçeskix molekul». Sbornik statey. – 30 sentyabrya – 4 oktyabrya 2013 q. – Ivanovo: IQXTU, 2013. – S. 270-274.)

40. Дикусар, Е.А. Квантово-химическое проектирование радионуклидных агентов для диагностики и терапии опухолевых новообразований / Е.А. Дикусар, В.М. Зеленковский, А.Л. Пушкарчук, Д.А. Рудаков, А.Г. Солдатов, С.А. Кутень // Вестник Тверского ГУ. Серия «Физика». – 2013. – № 39, вып. 21. – С. 69-81.(Dikusar, E.A. Kvantovo-ximiçeskoe proektirovanie radionuklidnıx aqentov dlya diaqnostiki i terapii opuxolevıx novoobrazovaniy / E.A. Dikusar, V.M. Zelenkovskiy, A.L. Puşkarçuk, D.A. Rudakov, A.Q. Soldatov, S.A. Kutenь // VestnikTverskoqo QU. Seriya «Fizika». – 2013. – № 39, vıp. 21. – S. 69-81.)

41. Quantum-Chemistry Projecting of the Radio-Nuclide Carborane and Fullerene Nano-Cluster Agents for Diagnostics and Therapyof Oncological Diseases / E.A. Dikusar, V.M. Zelenkovski, V.I. Potkin, D.A. Rudakov, S.A. Kuten, A.G. Soldatov// Proceedings of International ConferenceNanomeeting – 2013. Physics, Chemistry and Application of Nanostructures. Reviews and Short Notes. – Minsk, Belarus, 24-27 May 2013. – Ed. V.E. Borisenko, S.V. Gaponenko, V.S. Gurin, C.H. Kam, 2013. – P. 324-327.

42. Дикусар, Е.А. Эндоэдрические радон-222 содержащие производные бакминстерфуллеренов C_{60} и C_{80} в качестве нанороботов-истребителей опухолевых новообразований / Е.А. Дикусар // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов :межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2012. – Вып. 4. – С. 80-84.(Dikusar, E.A. Endoedriçeskie radon-222 soderjaşieproizvodnıe bakminsterfullerenov C_{60} i C_{80} v kaçestve nanorobotov-istrebiteley opuxolevıx novoobrazovaniy / E.A. Dikusar // Fiziko-ximiçeskieaspekti izuçeniyaklasterov, nanostruktur i nanomaterialov : mejvuz. sb. nauç. tr. / pod obşey redakciey V.M. Samsonova, N.YU. Sdobnyakova. – Tver: Tver. qos. un-t, 2012. – Vıp. 4. – S. 80-84.

43. Бей, М.П. Адамантановыеикарборановыеаналогифуллереновыхнанокластеров / М.П. Бей, Е.А. Дикусар, В.И. Поткин, А.П. Ювченко, В.М. Зеленковский // XI International Conference «Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials (ICHMS'2009)»: Conference Book. / Editors: D.V. Schur, S.Yu. Zaginaichenko, T.N. Veziroglu, V.V. Skorokhod. Yalta, Crimea, Ukraine.(August, 25-31 2009). – Kiev: AHEU, 2009. – C. 384-387.(Bey, M.P. Adamantanovıe i karboranovıeanaloqifullerenovıx nanoklasterov / M.P. Bey, E.A. Dikusar, V.I. Potkin, A.P. YUvçenko, V.M.Zelenkovskiy)

44. Дикусар, Е.А.Квантово-химические расчеты производных фуллереновыхнанокластеров, содержащих супрамолекулярные объекты / Е.А. Дикусар, В.М. Зеленковский, А.А. Юдин // Медународнаянаучн. конф. «Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур (ФММН'2009)». Сб. научн. трудов. 21-23 октября 2009 г., Харьков, Украина. – Харьков: НФТЦ МОН и НАН Украины, 2009. – С. 334-337.(Dikusar, E.A.Kvantovo-ximiçeskie rasçetıproizvodnıxfullerenovıxnanoklasterov, soderjaşix supramolekulyarnıe obektı / E.A. Dikusar, V.M. Zelenkovskiy, A.A. YUdin // Medunarodnayanauçn. konf. «Fiziko-ximiçeskie osnovı formirovaniyaimodifikaciimikro- inanostruktur (FMMN'2009)». Sb. nauçn.trudov. 21-23 oktyabrya 2009 q., Xarkov, Ukraina. – Xarkov: NFTCMONiNANUkrainı, 2009.– S. 334-337.)

45. Дикусар, Е.А.Квантово-химическое исследование металлосодержащих производных фуллеренов / Е.А. Дикусар, А.А. Юдин, В.М. Зеленковский, В.И. Поткин, Д.А. Рудаков // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: тезисы докл. XXIII Международной научно-технической конф. «РЕАКТИВ-2010». – Минск, 27-29 октября 2010 г. – Минск, 2010. – С. 47.(Dikusar, E.A.Kvantovo-ximiçeskoeissledovanie metallosoderjaşix proizvodnıxfullerenov / E.A. Dikusar, A.A. YUdin, V.M. Zelenkovskiy, V.I. Potkin, D.A. Rudakov // Ximiçeskie reaktivı, reaqentıiprocessı malotonnajnoy ximii: tezisı dokl. XXIIIMejdunarodnoynauçno-texniçeskoykonf. «REAKTIV-2010». – Minsk, 27-29 oktyabrya 2010 q. – Minsk, 2010.– S. 47.)

46. Дикусар, Е.А. Металлсодержащие производные фуллеренов и карборанов / Е.А. Дикусар, В.М. Зеленковский, В.И. Поткин, Д.А. Рудаков, А.Г. Солдатов, А.Л. Пушкарчук, В.А. Пушкарчук // Первая международная конференция «Междисциплинарные исследования и технологии будущего», IDRFT'2011. Сборн. тез.ипрогр. – 16-18 мая 2011 г. – Минск, Беларусь. – С. 41-42. (Dikusar, E.A.Metallsoderjaşie proizvodnıefullerenovikarboranov / E.A. Dikusar, V.M. Zelenkovskiy, V.I. Potkin, D.A. Rudakov, A.Q. Soldatov, A.L. Puşkarçuk, V.A. Puşkarçuk // Pervayamejdunarodnayakonferenciya «Mejdisciplinarnıeissledovaniyai texnoloqiibuduşeqo», IDRFT'2011. Sborn. tez.iproqr. – 16-18 maya 2011 q. – Minsk, Belarusь. – S. 41-42.)

47. Дикусар, Е.А. Металлосодержащие производные фуллеренов, нанотрубок, карборанов, графена и графеноподобныхнанокластеров / Е.А. Дикусар, В.М. Зеленковский, В.И. Поткин, Д.А. Рудаков // Матер.за 7-а Международн. научн. практич. конф. «Найновитепостиження на европейската наука», 17-25-ти юни 2011 г. – Т. 35. – Химия и химически технологии. – София: «Бял ГРАД-БГ» ООД, 2011. – С. 7-9. (Dikusar, E.A.Metallosoderjaşie proizvodnıefullerenov, nanotrubok, karboranov, qrafena iqrafenopodobnıxnanoklasterov / E.A. Dikusar, V.M. Zelenkovskiy, V.I. Potkin, D.A. Rudakov // Mater. za 7-a Mejdunarodn. nauçn. praktiç. konf. «Naynovite postijennyana evropeyskatanauka», 17-25-tiyuni 2011 q. – T. 35. – Ximiyai ximiçeski texnoloqii. – Cofiya: «ByalQRAD-BQ» OOD, 2011. – S. 7-9.)

48. Дикусар, Е.А.Квантово-химическое моделирование цвиттер-ионов эндоэдрических производных бакминстерфуллеренов 1,2-(NH_3)@C_{180}(HR), 1,2-(NH_3)@C_{240}(HR) и 1,2-(NH_3)@C_{540}(HR) / Е.А. Дикусар, В.М. Зеленковский, В.И. Поткин // Modernproblemofphysicalchemistry: VInternationalConference.Conference proceedings. – Donetsk, Ukraine 5-8, September, 2011. / O.M. Shendryk (Editor-in-chief). – Donetsk, 2011. – P. 239-240.(Dikusar, E.A.Kvantovo-ximiçeskoe modelirovanie cvitter-ionov endoedriçeskixproizvodnıx bakminsterfullerenov 1,2-(NH_3)@C_{180}(HR), 1,2-(NH_3)@C_{240}(HR) i 1,2-(NH_3)@C_{540}(HR) / E.A. Dikusar, V.M. Zelenkovskiy, V.I. Potkin)

49. Дикусар, Е.А. Квантово-химическое моделирование строения производных карборанов и эндоэдрическихбакминстерфуллеренов / Е.А. Дикусар, В.М. Зеленковский, В.И. Поткин, Д.А. Рудаков, А.Л. Пушкарчук // Тез.докл. VIIIМеждунар. научно-практич.конф. «Нанотехнологии – производству – 2012». – 4-6 апреля 2012 г., г. Фрязино. – Фрязино, 2012. – С. 49-50. (Dikusar, E.A. Kvantovo-ximiçeskoemodelirovanie stroeniyaproizvodnıxkarboranoviendoedriçeskix bakminsterfullerenov / E.A. Dikusar, V.M. Zelenkovskiy, V.I. Potkin, D.A. Rudakov, A.L. Puşkarçuk // Tez. dokl. VIIIMejdunar.nauçno-praktiç. konf. «Nanotexnoloqii – proizvodstvu – 2012». – 4-6 aprelya 2012 q., q. Fryazino. – Fryazino, 2012. – S. 49-50.)

50. Дикусар, Е.А. Фуллереновые медицинские нанороботы: тенденции и перспективы / Е.А. Дикусар, В.И. Поткин, В.М. Зеленковский, А.Л. Пушкарчук, А.Г. Солдатов, А.В. Щуровская // Биотехнология. Взгляд в будущее. Сб. трудов междунар. Интернет-конференции. – Казань, 17-19 апреля 2012 г. / Отв. ред. Изотова Е.Д. Казань: Изд-во «Казанский университет», 2012. – С. 72-73. (Dikusar, E.A. Fullerenovıemedicinskie nanoroboтı: tendenciiiperspektivı / E.A. Dikusar, V.I. Poтkin, V.M. Zelenkovskiy, A.L. Puşkarçuk, A.Q. Soldatov, A.V. Şurovskaya // Biotexnoloqiya. Vzqlyadv buduşee.Sb. тrudovmejdunar.Inтernet-konferencii. – Kazanь, 17-19 aprelya 2012 q. / Otv. red. Izotova E.D. Kazanь: Izd-vo «Kazanskiyuniversitet», 2012. – S. 72-73.)

51. Дикусар, Е.А.Эндоэдрические радон-222 содержащие производные бакминстерфуллеренов C_{60} и C_{80} в качестве нанороботов-истребителей опухолевых новообразований / Е.А. Дикусар, В.М. Зеленковский, А.Л. Пушкарчук, Д.А. Рудаков, С.Я. Килин, А.Г. Солдатов, А.В. Холопцев, Г.Ф. Батраков // MateriałyVIIIMiędzynarodowejNaukowi-PraktycznejKonferencji «Wschodniepartnerstwo – 2012». – 07-15 września 2012 roku. – Vol. 9. – Medycyna. Naukbiologicznych.Chemia i chemicznetechnologie. – Przemyśl, Polsce: Nauka i studia, 2012. – C. 58-62.(Dikusar, E.A**.** Endoedriçeskie radon-222 soderjaşieproizvodnıe bakminsтerfullerenov S_{60} i S_{80} v kaçesтve nanorobotov-istrebiteley opuxolevıx novoobrazovaniy / E.A. Dikusar, V.M. Zelenkovskiy, A.L. Puşkarçuk, D.A. Rudakov, S.YA.Kilin, A.Q. Soldatov, A.V. Xolopcev, Q.F. Batrakov)

52. Дикусар, Е.А. Квантово-химическое проектирование радионуклидныхкарборановых и бакминстерфуллереновыхнанокластерных агентов для диагностики и терапии онкологических заболеваний / Е.А. Дикусар, А.Л. Пушкарчук, В.М. Зеленковский, В.И. Поткин, Д.А. Рудаков, А.Г. Солдатов // Тез.докл. XIМеждунар. научно-практич. конф. «Нанотехнологии – производству». – 10-12 апреля 2013 г., г. Фрязино. – Фрязино, 2013. – С. 11-12. (Dikusar, E.A. Kvantovo-ximiçeskoeproektirovanie radionuklidnıxkarboranovıxibakminsterfullerenovıxnanoklasternıx aqentovdlyadiaqnostikii terapii onkoloqiçeskix zabolevaniy / E.A. Dikusar, A.L. Puşkarçuk, V.M. Zelenkovskiy, V.I. Poтkin, D.A. Rudakov, A.Q. Soldatov // Tez. dokl. XIMejdunar. nauçno-praktiç. konf. «Nanoтexnoloqii – proizvodsтvu». – 10-12 aprelya 2013 q., q. Fryazino. – Fryazino, 2013. – S. 11-12.)

53. Дикусар, Е.А. Использование структурных фрагментов природных соединений для целенаправленного создания биологически активных препаратов / Е.А. Дикусар, В.И. Поткин, Н.Г. Козлов, В.М. Зеленковский, А.Л. Пушкарчук, Д.А. Рудаков, А.Г. Солдатов // Тез.докл. IX Всероссийской конференции «Химия и медицина» с молодежной научной щколой по органической химии.– 4-8 июня 2013 г. – Уфа-Абзаково: ИОХ УНЦ РАН, 2013. – С. 170.(Dikusar, E.A İspolzovanie strukturnıx fraqmentov pripodnıx soedineniy dlya çelenapravlennoqo sozdaniya bioloqiçeski aktivnıx preparatov / E.A. Dikusar, V. İ. Potkin, N.Q. Kozlov, V.M. Zelenkovskiy, A.L. Puşkarçuk, D.A. Rudakov, A.Q. Soldatov // Tez. Dokl. IX Vserossiyskoy konferencii “Ximiya i medicina” s molodejnoy nauçnoy şkoloy po orqaniçeskoy ximii. 4-8 iyunya 2013q. – Uaa-Abzokova: İOXUNCRAN, 2013. – S. 170.)

54. Fullerene nano-cluster as agents for diagnostics and therapy of oncological diseases / E.A. Dikusar, A.L. Pushkarchuk, V.M. Zelenkovski, V.I. Potkin, D.A. Rudakov, S.A. Kuten, A.G. Soldatov // Book of Abstracts 5th International Symposiom “Methods and Applications of Computational Chemistry”. –Kharkiv, Ukraine, 1-5 July 2013. – Kharkiv, 2013. – P. 99.

55. КареевИ.Е., БубновВ.П., ФедутинД.Н. ЖТФ, 2009, т.79, №11, с.134.(KareevİE., Bubnov V.P., Fedutin D.N. JTF, 2009, т.79, №11, s.134.)

56. Файнгольд И.И., Котельникова Р.А., Котельников А.И. и др. Российскийбиотерапевтический журнал, 2011, №1, с. 60-61.(Faynqold İ.İ.,Kotelnikova R. A., Kotelnikov A.İ. i dr. Rossiyskiy bioterapevtiçeskiy jurnal, 2011, №1, s. 60-61.)

JOURNAL OF BAKU ENGINEERING UNIVERSITY - CHEMISTRY AND BIOLOGY
2017. Volume 1, Number 1 Pages 108-116

UOT579.26

GLOSTIRIDIUM SIMILAR BACTERIES IN NATURE BIOCHEMICAL INDICATORS

M.R. SHAFIYEVA

ABSTRACT

The microbiological activity of the glostiridium similar bacteries is very high. These bacteries fixes the free atmospheric nitric, enriches the world ocean with organic matters, plays active part in overturn of organogenic and other elements. Land regulates its, increases and enriches the photosynthetic productivity on the earth, splits the organic garbages and other products, provides their redividing into periods.

The dead capital of the nature nitrogen and its biological circulation firstly incurs to the microbiological overturn of glostiridium similar bacteries. There have been given information in this material about identification of the groups assuming practical importance of glostiridium similar bacteries.These indicators being presages of different kind of bacteries are described as table.

Keywords: bacteria genus Clostridium, identification of bacteria, systematics of bacteria, biochemical indicators.

C1OSTRIDIUM CINSLI BAKTERIYALARIN CANLI TƏBIƏTDƏ YERI

XÜLASƏ

Clostridium cinsli bakteriyalar mikrobioloji aktivlik çox yüksəkdir. Bu bakteriyalar sərbəst atmosfer azotunu fiksə edir, dünya okeanını yeni uzvi maddələrlə zənginləşdirir, orqanogen və digər elementlərin çevrilmələrində fəal rol oynayır. Torpaq münbitliyini tənzimləyir, yer üzərindəki fotosintetik məhsuldarlığı artırır və zənginləşdirir, üzvi tullantıları və digər məhsulları parçalayır, onların yenidən dövrləşdirilməsi təmin edilir.

Təbiətin ölü sərmayəsı olan azot və onun bioloji dövranı ilk növbədə Clostridium cinsli bakteriyaların mikro bioloji çevrilmələrinə məruz qalır. Bu materialda Clostridium cinsli bakteriyaların praktiki əhəmiyyət kəsb edən qruplarının identifikasiyasına aid məlumatlar verilmişdir. Bu göstəricilər müxtəlif növ bakteriyaların əlamətləri olub cədvəl şəklində təsvir edilmişdir.

Açar sözlər: Glostridium cinsli bakteriyalar, bakteriyaların identfikasiya bakteriyaların sistimatikası, biokimyəvi göstəricilər.

МЕСТО В ЖИВОЙ ПРИРОДЕ БАКТЕРИЙ РОДОВ CLOSTRIDIUM

РЕЗЮМЕ

Микробиологическая активность Clostridium родов бактерий очень высока. Эти бактерии свободно фиксируются в атмосферном азоте, мировой океан обогащается новыми органическими веществами, которые играют активную роль в превращение orqanogen и других элементов. Регулируется плодородие почвы, мировом океане увеличивается фотосинтетические продуктивность и обогащается, разлогает органические отходы и другие продукты, обеспечивает их повторное периодизация. Азот и его биологический круговорот в природе, в первую очередь капитал мертвых видов Clostridium бактерий подвергаются микробиологическоьу превращению. В статье бактерий родов Clostridium была информация связанная с выявлением практическое значение Эти показатели являются симптомами различных родов бактерий были описаны в таблице.

Ключевые слова: Бактерий родов Clostridium, нденфикация бактерий ,систематика бактерий, биохимические показатели.

Təbii aləmin və onun biomüxtəlifliyinin öyrənilməsi, genofondunun qorunması və səmərəli istifadə olunmasının elmi əsaslarla tədqiq edilməsi, onun inkişaf qanunauyğunluqlarının işlənib hazırlanması mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Azərbaycanın təbiəti, onun inkişaf qanunauyğunluqlarının tədqiqi və başlıca olaraq ekoloji təmiz məhsul istehsal olunmaqla insan saqlamlıqının qorunması üçün bioloji məlumat sistemlərinin yaradılması və ekoloji proseslərin kompleks monitorinqi labud və zəruri şərtlərdən biridir. Bu baxımdan canlı təbiətdə mikroorqanizmlərin rolu əvəzedilməzdir və böyuk əhəmiyyət kəsb edir.

Mikroorqanizmlər aləmində bakteriyaların xüsusi yeri vardır. Bütün canlı orqanizmlər kimi bakteriyalarda ümumi bioloji (böyümə, çoxalma və s.) xüsusiyyətlərə malikdir. Belə ki, bakteriyalar çoxalır, populyasiya daxilində orqanizlərin sayı artır və s. bu kimi fizioloji proseslərlə nəticələnir. Beləliklə bakteriyaların canli təbiətdə xüsusi yeri vardır.

Bakteriyaların identfikasiya olunması və sistimatikasının öyrənilməsi eksperimental tədqiqat üsullarla təhlil olunur. Hazırda bakteriyaların sistemləşdirilməsindəAmerika alimi D.Berc tərəfindən tərtib edilmiş və bir neçə dəfə nəşr olunmuş təyinedicidən geniş istifadə olunur.

Ümumi bioloji tədqiqatların əvəsiz obyektinə çevrimiş və bakterial çöplərin iyəbənzər sporlu fopmaları "qlostridium" adlandırılır və bu kimi növlər Glostridium cinsinə aid edilir. Glostri dium cinsli bakteriyalar təbiətdə (torpaq, hava, su, insanların və heyvanların mədə-bağırsağı və s.) geniş yayımış və elmi tədqiqatlarin əsas mövzusuna çevrimişdir.

Müasir təyinedicilərdə Glostridium cinsli bakteriyaların jelatinə olan münasibətinə görə 3 qrupa (cədvəl I,4,10) bölünür. Qruplar üzrə bakteriya növləri müvafiq xüsusiyyətlər və əlamətlərlə (cədvəl I-10) fərqlənirlər. I qrup növlər bir sıra fərdi və fərqli xüsusiyyətlərə (cədvəl № I) malikdirlər.

Cədvəl №İ C1ostridium cinsinin I qrup üzrə bakteriya növləri və onların fərqlənən əlamətləri

	Maltoza	Mannoza	Rafinoza	laktoza	Riboza	Nişasta	Dulsit	Sorbit	Nnitrat
1. C.butyricum	+	+	+	+	+	+	-	-	x
2. C. Beijerickii	+	+	+	+	-	-	-	-	-
3. C. Oroticum	+	+	+	+	+	-	+	-	+
4. C. Rectum	+	+	+	+	-	-	-	-	+
5. C. Paraperfringens	+	+	-	+	b	+	-	-	b
6. C. Rubrum	+	+	+	+	b	+	-	b	-
7. C. faΠax	+	+	-	-	x	+	-	x	-
8. C.pasteurianum	+	+	+	-	-	-	-	-	-
9.C. sticklandii	+	-	-	-	+	-	-	-	-
10. C. Tyrobutyricum	-	+	-	-	-	-	-	-	-
11. C. Propionicum	-	-	-	-	-	-	-	-	-

b- variasiya olunan əlamətlər

C1ostridium cinsinin I qrupuna aid edilən bakteriya növləri jelatini hidroliz edə bilmir və sporları subterminaldır. Bu bakteriyalar bir çox qeyri-uzvi və üzvi maddələri mübadilə edir. Təbiətdə maddələr mübadiləsində və elementlərin bioloji dövranında iştirak edir, karbon mənşəli maddələri (cədvəl №2) fəal parçalayır.

Bu bakteriyaların bəzi növləri jelatini və kazeini hidroliz etmir, indol və ya asetilmetilkarbinol, ureaza və ya lipazani, eləcədə toksinlər əmələ gətirmirlər, laboratoriya canliları (cədvəl №2) üçün patogen deyildir.

Cədvəl№2 Müxtəlif növ karbohidratlar qıcqırdan I qrup C1ostridium cinsili bakteriyalar

	1. C..butyricum	2. C.beijerinckii	3. C. Oroticum	4. C. rectum	5. C..paraperfrigens	6. C. rubrum	7. C. faΠax	8. C.pasteurianum	9.C. sticklandii	10. C.tyrobutiricum	11. C. Propionicum
Amiqdalin	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Arabinoza	x	+	+	-	-	+	-	+	-	-	-

Sellobioza	+	+	+	+	+	+	-	+	-	-	-
Dulsit	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-
Eskulin	x	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-
Fruktoza	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	-
Qalaktoza	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-
Qlukoza	+	+	+	+	+	+	+	+	c	+	-
Qliserin	x	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-
Qlikogen	+	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-
İnozit	x	+	+	-	-	-	-	+	-	-	-
İnulin	x	+	+	-	-	+	-	+	-	-	-
Laktoza	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-
Maltoza	+	+	+	+	+	+	+	+	c	-	-
Mannit	x	-	-	-	-	x	-	+	-	+	-
Mannoza	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	-
Melesitoza	-	+	+	-	-	+	-	+	-	-	-
Melibioza	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Rafinoza	+	+	+	+	-	+	-	+	-	-	-
Ramnoza	x	-	+	-	-	x	-	-	-	-	-
Riboza	+	-	+	-	x	x	x	x	c	-	-
Salisin	+	-	+	-	+	+	-	x	-	-	-
Sorbit	-	-	-	-	-	x	x	+	-	-	-
Sorboza	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-
Nişasta	+	-	-	-	+	x	+	-	-	-	-
Saxaroza	+	+	+	+	+	+	-	+	-	-	-
Treqaloza	+	+	+	-	x	x	-	+	-	-	-
Ksiloza	+	+	+	-	-	+	+	-	+	-	-

Cədvəldə göstərilən bakteriya növləri adonit və sellyuloza qıcqırtmırlar.

Bütün canlılar kimi mikroorqanizmlərin həyat fəaliyyəti kimyəvi reaksiyaların bioloji mübadiləsi ilə davam edir. Beləki I qrup C1ostridium cinsili bakteriyalar bir sıra biokimyəvi göstəricilərlə (cədvəl №3) xarakterizə olunur.

Cədvəl№3 C1ostridium cinsinin I qrup bakteriyaların biokimyəvi göstəriciləri

	1. C.butyricum	2. C. beijerinckii	3. C. oroticum	4. C. rectum	5.C..paraerfringeп	6. C. пabrum	7.C. {aПax	8. C.pasteurianium	9.C.sticklandii	10.C.turobutiricum	11. C.propionicum
H_2S-n əmələ gəlməsi	-	-	-	+	+	-	+	-_	-	-	+
Letsitinaza (yumurta sarısı + qan)	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-
Qanli aqarın hemolizi	-	+	-	-	x	-	-	-	-	-	-
Nitratın reduksiyası	x	-	+	+	x	-	-	-	-	-	-

C.paraerfringeıı yumurta sarısı ilə qanlı mühitdə letsitinaza fermetini əmələ gətirir.

C1ostridium cinsili bakteriyaların jelatini hidroliz edən və sporları subterminal olan növləri II qrupuna aid eilir. Bu bakteriyalarında canlı təbiətdə özünə məxsus yeri və rolu vardır. Bunlar müxtəlifliyi ilə fərqlənir və fərdi əlamətlərlə (cədvəl №4) səciyyələnir.

Cədvəl №4 C1ostridium cinsinin IIqrup bakteriyaların fərdi əlamətləri

	Həzm olunan kazein	Lesitinaza	İndol	Lipaza	Qlyukoza	Mannoza	Maltoza	Laktoza	Salisin
12.C.ghoni	+	+	+	+	-	-	-	-	-
13.C. bifermentans	+	+	+	-	+	b[7)]	+	-	-
14.C.sordellii[!1)]	+	+	+	-	+	-	+	-	-
15.C.lituseburense	+	+	-	-	+	-	+	-	-
16.C. limosum[2)]	+	+	-	-	-	-	-	-	-
17.C.subterminale[2), 3)]	-	b	-	-	-	-	-	-	-
18.C.mangenotii	+	-	+	-	-	-	_	-	-
19.C. sporogenes[4)]	+	-	-	-	-	-	b	-	-
20.C.botulinum							b		-
A,B,C,D,F[4)] tipi	+	-	-	+	+	-	b	-	B
B,C,D,E,F[4)] tipi	-	b	-	+	+	+		-	_
G[4)] tipi	+	-	-	-	-	-	-	-	_
21.C. plagarum	+	-	-	-	+	+	+	+	+
22.C.asetobutylicum	+	-	-	-	+	+	+	+	+
23.C.histolyticum[3)]	+	-	-	-	-	-	-	-	-
24.C.aurantibutyricum	-	-	-	+	+	+	+	+	+
25.C. novyi		-							
A tipi	-	+	-	+	+	-	x	-	-
B tipi	B	+	-	-	+	x	+	-	-
C tipi	-	-	x	-	+	-	-	-	-
26.C.perfringens	-	-	+	-	+	+	+	+	-
27.C.haemolyticum	-	+	-	-	+	+	+	+	b
28. C.felsineum[5)]	-	-	-	-	+	b	b	+	+
29.C.chauvoei	-	-	-	-	+	+	+	+	-
30.C. septicum[5)]	-	-	-	-	+	+	+	+	b
31.C.difficile[6)]	-	-	-	-	+	+	-	-	x

Buradan; [1)] C. sordellii ureaza fermentini əmələ gətirir, C. bifermentans isə əmələ gətirmir.

[2)] C. limosum kollagenazanı əmələ gətirir, C. subterminale ilə əmələ gətirmir.

[3)] C.histolyticum aerotoleterantendır, C. subterminale isə bu xüsusiyyətə malik deyil.

[4)] Toksinlərin neytrallaşması ilə udentifikasiya edilmək üçün hazırlanan "mütləq" testlər

[5)] C. felsineum saxarozanı qıcqırma qabiliyyətinə malikdir, C. septicum isə yox.

[6)] C. difficile jelatini çox yavaş hidroliz edir.

[7)] b- variasiya olunan əlamətlər

C1ostridium cinsili bakteriyalar II qrupuna aid olan mikroorqanizmlər müxtəlif növ karbohid-ratları (cədvəl 5) qıcqırdır.

Cədvəl №5 Müxtəlif növ karbohidratlar qıcqırdan C1ostridium cinsili II qrup bakteriyalar

	12.C.ghoni	13.C.bifermentansex	14.C.sordellii¹	15.C.lituseburense	16C. limosum	17.C.subterminale	18.C.mangenotii	19.C.sporogenes	20.C.botulinum A,B,C,D,F	B,C,D,E,F tipi	G tipi	21.C. plaqa rumcum	22.C.asetobutylicum	23.C.histolyticum	24.C.aurantibutyricum	25.C. novyi A	C. novyi B	C. novyi C	26.C.perfrengens	27.C.haemolyticum	28C.felsineum	29.C.chauvoei		31.C.difficite
Amiqdalin	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	x	-	-	-	-	-	-	-	x	-	-	-
Arabinoza	-	-	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	+	-	-	x	-	+	x	+	x
Sellobioza	-	-	-	-	-	-	-	-		-	-	+	+	-	+	-	-	-	x	-	+	x	+	x
Dulsit	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	x	-	-
Eskulin	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x	-	-	-	-	-	-	-	x	-	x	-
Fruktoza	-	x	x	+	-	-	-	+	+	+	-	+	+	-	+	x	-	-	+	+	+	+	+	+
Qalaktoza	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x	-	+	+	-	+	-	-	-	+	-	+	+	x	-
Qlukoza	C	+	+	+		-	-	-	+	+	+	-	+	+	-	+	+	+	c	+	+	+	+	+
Qliserin	-	x	x	-	-	-	-	x	x	x	-	x	-	-	-	x	-	-	x	x	-	-	-	-
Qlikogen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	+	-	-	-	x	-	x	-	-	-
Inozit	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x	-	-	x	-	-	x	+	c	+	x	-	-	-	x
Inulin	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x	-	-	-	-	-	x	-	x	-	-	-
Laktoza	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	+	-	-	-	+	-	+	+	+	-
Maltoza	C	+	+	+	-	-	-	x	x	x	-	+	+	-	+	x	+	-	+	-	x	+	+	-
Mannit	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mannoza	-	x	-	x	-	-	-	-	-	+	-	+	+	-	+	-	x	-	+	-	+	+	+	+
Melesitoza	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x	-	-	-	x
Melibioza	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Rafinoza	-	-	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x	-	+	x	-	-	x	-	x	-	-	-
Ramnoza	-	-	-	-	-	-	-	x	-	-	-	-	x -	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-
Riboza	-	x	x	x	-	-	-	-	x	-	-	-	-	-	x	x	c	x	-	-	+	-	+	x
Salisin	-	-	-	-	-	-	-	x	x	-	-	-	+	-	+	-	-	-	x	-	+	-	+	+-
Sorbit	-	x	-	-	-	-	-	x	-	x	-	-	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x
Sorboza	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Nişasta	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x	-	x	+	-	+	-	-	-	+	-	x	-	-	-
Saxaroza	-	-	-	+	-	-	-	x	x	x-	-	+	+	-	+	x	-	-	+	-	+	+	-	-
Treqaloza	-	-	-	-	-	-	-	x	-	x	-	-	+	-	-	-	-	-	x	-	-	-	x	x
Ksiloza	-	x	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	+	-	-	x	-	-	+	-	-	+

II qrup C1ostridium cinsli bakteriyalar bir sıra biokimyəvi göstəriciləri təyin olunmuş və aşa-gıdakı cədvəldə (cədvəl №6)) verilmişdir.

Cədvəl №6 II qrup C1ostridium cinsli bakteriyaların bəzi biokimyəvi göstəriciləri

	12.C.ghoni	13.C.bifermentan	14.C.sordellii¹	15.C.lituseburense	.16C. limosum	17.C.subterminale-	18.C.mangenotii	19.C.sporogenes19.	20.C.botilinum	A,B,C,D,F	B,C,D,E,F	G tipi	21.C. plaqarum	22.C.asetobutyricum	23.C.histolytr.	24.C.aurantibutyricum	25.C. novyi A	C. novyi B	C. novyi C	26.C.perfrengens	27.C.haemoluticum	28C.felsinium	29.C.chauvoei	30.C. septicum	31C.difficile
H_2S	+	x	x	-	+	+	+	+	-	-	+	-	-	+	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ureaza	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x	-	-	-	-
Jelatin	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Kazein	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	-	+	+	x	+	-	-	x	-	x	-	-	-	-
Nitratlar	-	x	x	-	+	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	+	x	x	-	x	-	-	-	-
Asetilmetil-karbinol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	x	-	+	-	-
Toksinlər	-	-	+	-	+-	-	-	-	-	+	+	+	-	-	+	-	+	+	-	+	+	-	c	+
Patogenlilik	-	-	+	-	+-	-	-	-	+	+	+	-	-	+	-	+	+	-	+	+	+	-	+	+
Hemoliz	-	+ -		+	+	+	-	+	-	+	+	-	-	-	+	+	+	+	x	x	+	+	+	-

II qrup C1ostridium cinsli bakteriyaların bəziləri H_2S, asetilmetilkarbinol və toksinlərin əmələ gətirir, jelatini durulaşdırır, kazeinin hidroliz edir, digərləri isə nitratların reduksiyasına və qanın hemolizinə səbəb olur . Bir neçə növ isə laboratoriya canlıları üçün patogendir.

Cədvəl№7 C1ostridium cinsinin III qrupuna aid olan növlər və onları fərqləndirən əlamətlər

	Hərəkətlilik	Indol	Qlyükoza	Mannit	Laktoza	Riboza	Treqaloza	Maltoza	Mannoza	Aerotelorant-lilik
32.C.sphenoides	+	+	+	+	b	b	b	+	+	-
33.C.indolis	+	+	+	x	+	-	-	+	x	-
34.C.scatologenes	+	+	+	-	-	+	-	-	+	-
35.C.malenominatum	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-
36.C.tertium	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+
37.C.sartagoformum	+	-	+	+	+	b	+	+	+	-
38.C.cellobioparum	+	-	+	c	c	+	-	+	+	-
39.C.thermosaccharoluticum	+	-	+	-	+	x	x	+	+	-
40.C.psevdotetanicum	+	-	+	-	+	+	+	+	+	+
41.C. carnus	+	-	+	-	x	x	-	+	+	-
42.C.paraputrificum	+	-	+	-	+	b	-	+	+	-
43.C.aminovalericum	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-
44.C.qlucolicum	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-
45.C.sporosphaeroides	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
46.cochlearium	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
47.C.ramosum	-	-	+	x	+	b	+	+	+	-
48.C.innocuum	-	-	+	+	-		+	-	+	-
49.C.barkeri	-	-	+	+	-	+	-	-	-	-
50.C.perenne	-	-	+	-	+	+	-	+	+	-

C1ostridium cinsinin III qrupuna aid olan bakteriya növləri kultural xüsusiyyətləri (cədvəl 8) ilə daha çox fərqlənirlər.

Cədvəl №8 Müxtəlif növ karbohidratlar qıcqırdan C1ostridium cinsili IIİ qrup bakteriyalar

	32.C.sphenoides	33.C.indolis	34.C.scatologenes	35.C.malenominatum	36.C.tertium	37.C.sartagoformum	38.C.cellobioparum	39.C.thermosaccha-	40.C.psevdotetanicum	41.C. carnus	42.C.paraputrificum	43.C.aminovalericum	44.C.qlucolicum	45.C.sporosphaeroides	46.cochlearium	47.C.ramosum	48.C.innocuum	49.C.barkeri	50.C.perenne
Adonit	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Amiqdalin	-	x	-	-	+	-	-	+	+	x	x	-	-	-	-	+	-	-	-
Arabinoza	x	x	+	-	x	-	+	+	+	-	x	-	-	-	-	X	x	-	-
Sellobioza	+	+	-	-	+	+	+	+	+	+	x	c	-	-	-	+	+	-	-
Selluloza	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dulsit	-	-	-	-	x	-	+	-	-	-	-	-	x	-	-	X	-	-	-
Eskulin	x	+	-	-	x	-	-	x	-	-	x	-	-	-	-	+	-	-	-
Eritrit	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-		-	-	-	-	-	-
Fruktoza	+	+	+	-	+	+	+	+	+	x	+	-	+	-	-	+	+	+	+
Qalaktoza	x	+	x	-	+	+	+	+	+	+	+-	-	-	-	-	+	+	-	+
Qlukoza	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	+	+	+	+
Qliserin	x	-	+	-	-	-	c	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Qlikogen	x	-	-	-	+	+	-	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-

İnozit	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
İnulin	-	-	-	-	x	-	-	-	+	-	x	-	-	-	-	-	+	-	-
Laktoza	x	+	-	-	+	+	c	+	+	x	+	-	-	-	-	+	-	-	+
Maltoza	+	+	-	-	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	+	-	-	-
Mannit	+	x	-	-	+	+	c	-	-	-		-	-	-	-	X	+	+	-
Mannoza	+	x	+	-	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	+	+	-	+
Melesitoza	x	x	-	-	x	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Melibioza	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Rafinoza	+	+	-	-	x	-	+	x	+	x	-	-	-	-	-	-	+	+	-
Ramnoza	+	x	+	-	x	-	+	-	-	-	x	-	-	-	-	X	-	-	-
Riboza	x	x	+	-	+	x	+	x	+	x	x	-	-	-	-	X	x	-	-
Salisin	+	+	-	-	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	+	+	-	+
Sopbit	-	-	-	-	x	-	+	-	-	-	x	-	+	-	-	-	-	+	-
Sorboza	x	-	-	-	x	-	-	x	-	-	x	-	-	-	-	-	x	-	-
Nişasta	-	-	-	-	+	+	+	+	+	-	+-	-	-	-	-	-	-	-	-
Saxaroza	+	+	-	-	+	+	-	+	+	+	+	-	-	-	-	+	x	-	+
Treqalaza	x	+	-	-	+	+	-	x	+	-	x	-	-	-	-	+	+	-	-
Ksiloza	+	+	+	-	+	+	+	+	+	-	x	-	+	-	-	X	x	-	-

C1ostridium cinsili IIIqrup bakteriyalar müxtəlif növ karbohidratlar qıcqırdır və mübadilə edir.

CədvəlN№9 III qrup C1ostridium cinsli bakteriyalarda biokimyəvi çevrilmələr

	32.C.sphenoides	33.C.indolis	34.C.scatologenes	35.C.malenominatum	36.C.tertium	37.C.sartagoformum	38.C.cellobioparum	39.C.thermosaccha-	40.C.psevdotetanicu	41.C. carnus	42.C.paraputrificum	43.C.aminovalericum	44.C.qlucolicum	45.C.sporosphaeroid	46.cochlearium	47.C.ramosum	48.C.innocuum	49.C.barkeri	50.C.perenne
Lesitinazanın əmələ gəlməsi	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x
H_2S-in əmələ gəlməsi	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	x	-	-	-	c
Nitratların reduksiyası	x	+	-	+	x	-	-	-	-	-	x	x	-	-	-	-	-	-	-+
Asetilmetilkarbinolun əmələ gəlməsi	-	+	-	-	-	-	x	-	-	-	-	-	-	-	-	x	-	+	-
Toksinlərin əmələ gəlməsi	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Laboratoriya canlıları üçün patogenlilik	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Qanın hemolizi	-	-	c	-	-	-	-	-	-	+	-	c	-	-	-	-	+	-	-

C1ostridium cinsli III qrup bakteriyalar jelatini durulaşdırmır, kazeini hidroliz etmir, ureaza və lipazanı əmələ gətimir.

C1ostridium cinsinin IV qrupuna (cədvəl 10) aid olan bakteriyaların sporları terminal, jelatini parçalayır, lipaza, ureaza və asetilmetilkarbinol əmələ gətirmir, nitratları reduksiya etmir.

CədvəlN№10 C1ostridium cinsinin IV qrupuna aid olan bakteriyaların fərqləndirici və digər əlamətləri

	51.C.cadaveris	52.C.lentoput-rescens	53.C.putrificum	54.C.oceanicum	55.C.tetani	56.C.putrefaciens
Həzm olunan süd	+	x	+	+	x	-
Kazeinin hidrolizi	+	+	+	+	-	-
İndolun əmələ gəlməsi	+	+	-	-	x	-
Qlyukozanın qıcqırması[1)]	+	-	+	+	-	+
Maltozanın qıcqırması	-	-	-	+	-	-

Sporun forması [2)]	O	C	O	O	C	O
$O^{O}C$-də inkişaf	-	-	-	-	-	-
H_2S-in əmələ gəlməsi	+	+	+	+	x	-
Toksinlərin əmələ gəlməsi	-	-	-	-	+	-
Laboratoriya canlıları üçün patogenlilik	-	-	-	-	+	-
Qanın hemolizi	C	-	+	+	+	+
Letsinazanın əmələ gəlməsi						

[1)] Digər karbohidratlardan mannit, laktoza, riboza, treqaloza, maltoza, mannoza və s. qıcqırtmır.
[2)] "O"-oval, "C"-serik, "c"-zəif reaksiya. "+"müsbət ştamlar, "-" mənfi ştamlar, "x" 75-80% müsbət ştamlardır.

Clostridium (Prazmovski 1880,23) cinsli bakteriyaların çöpləri hərəkətli, peritrixal qamçılarla hərəkət edir və bəzi növləri isə hərəkətsizdir. Spor əmələ gətirir və onlar formasına görə (oval, sferik və iyşəkilli) fərqlənirlər. Clostridium cinsli bakteriyalar Qram müsbət (Qram"$^{+}$") olub, hemoavtotrofdurlar. Bəzi bakteriya növləri saxarolitik və ya proteolitikdir, digərləri isə həm saxarolitik, həm də proteolitik xüsusiyyətinə malikdir. Bir çox növlərdə isə bu xüsusiyyətlər aşkar olunmamışdır. Şəkərləri, çoxatomlu spirtlərini, amin turşularını, üzvi turçuları, purin və digər üzvi birləşmələri qıcqırdaraq mübadilə edir. Clostridium cinsli bakteriyalar azotu fiksə (azotoaiksatorlar) edir. Sulfatları reduksiya etmirlər.

Clostridium cinsli bakteriyaların ştamları mütləq anaeroblardır, katalaza fermentini əmələ (əks halda əmələ gəlsə belə çox az miqdarda) gətirmirlər. Hüceyrə DNT-də Q+S miqdarı 23-43 molekul (mol%) faizdir. Sporları subterminaldır.

A. Jelatini hidroliz etmir.
I qrup.1-11 növlər

B. Jelatini hidroliz edir.
II qrup.12-31 növlər

əsas növu Clostridium butyricum (Prazmvvski 1880,20)-dir. Clostridium cinsinin qrupları üzrə klasifikasiyası aşağıdakı kimidir:

1. Sporları subterminaldır.
A. Jelatini hidroliz etmir.
I qrup 1-11 növlər
B. Jelatini hidroliz edir.
II qrup 12-31 növlər

II. Sporları terminaldır.
A. Jelatini hidroliz etmir.
III qrup 32-50 növlər

B. Jelatini hidroliz edir.
II qrup 51-56 növlər

III. Digər növlər
A. Jelatini hidroliz etmir.
V qrup 51-..... növlər

Clostridium cinsli bakteriyalar təbiətin aktual və potensial məhsuldarlığında rolu əvəzsizdir, enerji və maddələr mübadiləsində, bitövlikdə biosintetik proseslərdə fəal iştirak edir. Qeyd

edək ki, Clostridium cinsli bakteriyaların fərdi inkişafla populyasion inkişaf arasında qarşılıqlı əlaqələr ənənəvi olaraq ontogenetik və populyasion tədqiqatlarla təhlil olunurdu.. lakin bu tədqiqat üsulları ilə populyasion proseslərin mexanizmlərinin tam araşdırılması bir çox halda müsbət nəticələr vermir. Mühit stresinin ölçüsü kimi qəbul edilən ontogenezin "inkişafın sabitliyi"nin təhlili perspektiv bir yanaşma olaraq həm təbii şəraitdə, həm də müxtəlif antropogen təsirlər altında ətraf mühütün qiymətləndirilməsi və monitorinqi üçün daha labüddür.

İnkişafın homeostazının ekoloji aspektlərindən ontogenezin müxtəlif mərhələlərində yaşayış yeri, qida tipi, yerdəyişmə xarakteri, orqanizmlərin ümumi sayına və aktivliyinə təsir edir. Qeyd edək ki, populyasiyanın sabitliyi və nisbi sərbəstliyi, onun struktur və bioloji xassələrinin dəyişən yaşayış şəraiti fonunda uyğunlaşma xüsusiyyətlərinin saxlanmasından asılı olub mühitlə dinamik tarazlığın saxlanması bütöv bioloji sistem kimi populyasiyanın homeostazı pinsipndən irəli gəlir.

ƏDƏBİYYAT

1. Громов Б.Д. Экология бактерий. Л.1989
2. Перт С.Дж. Осноиы культурования микроорганизмов и клеток. Москва.1978
3. Колешко О.И. Микробиология.Минск.1977.
4. МишустинЕ.Н. и Емцеи В.Т Микробиология.Москва.1970.
5. Емцеи В.Т Микробиология.Москва.2006.
6. Кратки определитель бактерий Берги. Москва.1980.
7. Щлегель Г.Общая микробиология. Москва,1987
8. Шварц М. Генетика бактерий. В сб.: Генетика и наследственность. Москва,1987

JOURNAL OF BAKU ENGINEERING UNIVERSITY - CHEMISTRY AND BIOLOGY
2017. Volume 1, Number 1 Pages 117-126

UOT: 547.313.2

KATALİTİK KREKİNQİN VƏ PİROLİZİN "MAYE" QAZLARININ TƏRKİBİNƏ DAXİL OLAN KARBOHİDROGENLƏRİN İON-MAYE MÜHİTLƏRİNDƏ MÜXTƏLİF ÇEVRİLMƏLƏRİ

MƏMMƏDOVA Y.M., ƏLİYEVA R.V.

AMEA akad.Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-kimya prosesləri institutu

Bakı / AZƏRBAYCAN

ymnkpi@gmail.com

XÜLASƏ

Təqdim olunan məqalədə katalitik krekinq və pirolizin "maye" qazlarının tərkibinə daxil olan C_3 – C_4 – karbohidrogenlərinin (KPK) geniş maraq doğuran və çoxfazalı katalizdə mühüm rolu olan ion-mayeləri iştirakı ilə müxtəlif çevrilmələri üzrə son illərin (əsasən 2007-ci ildən etibarən) ədəbiyyat mənbələri ümumiləşdirilmişdir. Həmçinin məqalədə KPK-nin müxtəlif çevrilmələri üçün məlum katalitik sistemlər və onlar üzrə ədəbiyyat mənbələri də qeyd olunmuşdur və ion maye katalizatorları ilə müqayisəli təhlili verilmişdir. İM – lərinin məqalədə də qeyd olunduğu kimi - çox aşağı buxar təzyiqinə, termiki və kimyəvi stabilliyinə, maye kristal quruluşa, katalitik və təkrar istifadə olunma və s. kimi mühüm xarakteristik xüsusiyyətlərə malikdir. İM – lərinin bu xüsusiyyətlərinə görə KPK-nin oliqomerləşməsi, alkilləşməsi, efirləşməsi, izomerləşməsi kimimüxtəlif çevrilmələrində məlum katalizatorlarla müqayisədə üstünlüyü aparılan təcrübələrdə sübut olunmuşdur.

Açar sözlər: katalitik krekinqin və pirolizin "maye" qazları, ion mayeləri, "ionikylation" prosesi, alkilləşmə, oliqomerləşmə, izomerləşmə, efirləşmə.

VARİOUS TRANSFORMATİONS OF HYDROCARBONS, WHICH IS INCLUDE IN "LIQUID" GASES OF CATALYTIC CRACKING AND PYROLYSIS, IN THE PRESENCE OF IONIC LIQUIDS

ABSTRACT

In the presented article literature materials on the field of various transformations of C_3-C_4 hydrocarbons (which is include in the "liquid" gases of catalytic cracking (KPK) and pyrolysis) in the presence of ionic liquids which play important role in multiphase catalysis recent years (especially since 2007) are summarized. Also in the article is noted known catalytic systems for the various transformations of KPK and literature materials above then and given the comparative analysis with ionic liquid catalysts. As noted in the article Ionic Liquids have very low vapour pressure, thermally and chemically stability, liquid – crystal structure, catalytic ability, reusability and etc. essential characteristic features. According to these features of IL's have been proven in conducted experiments in comparision with known catalyst different transformations as oligomerization, alkylation, etherification and isomerization of KPK.

Key words: "liquid" gases of catalytic cracking and pyrolysis, ionic liquids, ionikylation, alkylation, oligomerization,isomerization,etherification.

РАЗЛИЧНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ, СОДЕРЖАЩИХСЯ В СОСТАВЕ « ЖИДКИХ »ГАЗОВ КАТАЛИТИЦЕСКОГО КРЕКИНГА И ПИРОЛИЗА, В ИОННОЖИДКОСТНЫХ СРЕДАХ

ОБЗОР

В представленной статье обобщены литературные источники (в основном с 2007 г.) последних лет по разным превращениям углеводородов C_3-C_4, входящих в состав "жидких" газов каталитического крекинга (КПК) и пиролиза в присутствии ионных жидкостей, представляющих широкий интерес, и имеющих важную роль в многофазовом катализе. В статье приведены известные каталитические системы для различного рода превращений КПК и отмечены литературные источники по ним, а также даны сравнительные анализы с ионно -жидкостными катализаторами. Ионные жидкостные каталитические системы по сравнению с ранее известными катализаторами обладают уникальными свойствами. Так как они отличаются очень низким давлением пара, термической и химической стабильностью, имеют жидкостно-кристаллическую структуру, обладают способностью каталитического воздействия и возможностью повторного использования, а также обладают другими важными характеристическими особенностями. Преимущества КПК по сравнению с ранее известными катализаторами доказана в различных превращениях, в таких реакциях как олигомеризация, алкилирование, этерификация, изомеризация.

Ключевые слова: "жидкие" газы каталитического крекинга и пиролиза, ионные жидкости, "ionikylation" процесс, алкилирование, олигомеризация, изомеризация, этерификация.

Müasir elmi-texniki tərəqqi neft və qazın çıxarılmasının, emalının və neft kimya sintezi üçün əsas xammalların alınmasının ən müasir texnologiyalarının işlənib hazırlanmasını tələb edir. Neftin emalı sahəsində əsas sənaye prosesləri olan katalitik krekinq və pirolizdən ayrılan C_3 – C_4 fraksiyalarının gərəkli neft kimya məhsullarına, xüsusilə yüksək oktan ədədli qatqılara, yeni oliqomer və polimer materiallarına çevrilməsi üçün müasir texnologiyaların yaradılmasının hal-hazırda da geniş elmi və praktiki əhəmiyyəti vardır. Zəngin karbohidrogen tərkibinə (propan, propilen, (izo)butan, (izo)butilenlər, butadien və s.) malik bu fraksiyaların səmərəsiz istifadəsi ekoloji, bioloji və həm də iqtisadi cəhətdən yolverilməzdir. Bu fraksiyaların oliqomerləşmə, polimerləşmə, efirləşmə, alkilləşmə, izomerləşməsi ilə alına bilən məhsullar həm müasir tələbatlara cavab verən yanacaqların, həm də növbəti sintezlər üçün əlverişli birləşmələrin, o cümlədən qiymətli monomerlərin alınması üçün yararlıdır [1-4]. Bu reaksiyalarda əsasən izooktanlar və aşağımolekullu olefinlər və s. məqsədli məhsullardır. Alkilləşmə məhsullarından istifadənin üstünlüyü onların oktan ədədinin yüksək olması, alınan məhsulun tərkibində aromatik karbohidrogenlərin olmaması və kükürdün minimal miqdarıdır. Oliqomerləşmə, efirləşmə və izomerləşmə məhsulları əsas etibarilə neft – kimya xammalı kimi, həmçinin yarımməhsul kimi avtomobil yanacağı, yağlar, səthi – aktiv maddələr və plastifikatorlar almaq məqsədilə genişmaraq doğurur.

Təqdim olunan məqalədə katalitik krekinq və pirolizin "maye" qazlarının tərkibinə daxil olan C_3-C_4 - karbohidrogenlərinin (KPK) geniş maraq doğuran və çoxfazalı katalizdə mühüm rolu olan ion-mayeləri işrirakı ilə müxtəlif çevrilmələri üzrə son illərin ədəbiyyat mənbələri ümumiləşdirilmişdir.

Məlumdur ki, uzun illər ərzində KPKmüxtəlif homogen və heterogen katalitik sistemlərdə müxtəlif çevrilmələrə məruz edilmişdir (cədvəl 1).

Cədvəl 1. KPK-nin müxtəlif çevrilmələri üçün məlum katalitik sistemlər və onlar üzrə ədəbiyyat mənbələri

Proseslər	***Katalitik sistemlər***	***Nəşr ili***
	Homogen	
Alkilləşmə, izomerləşmə	$AlCl_3$, BF_3, HCl, HF, $SbCl_3$ [5,6]	2001, 2004
Alkilləşmə, efirləşmə	H_2SO_4, HF [1,5,7]	2001,2014
Efirləşmə	H_3PO_4, H_3BO_3 [1]	2014
	Heterogen	
Alkilləşmə	$H_6P_2W_{18}O_{62}$/ SiO_2, heteropoli turşular [7]	2001
Alkilləşmə	Seolitlər (ZSM-5 və s.) [8]	2009
Alkilləşmə	Bimetallik ZrO_2, sulfatlaşmış ZrO_2, $AlCl_3$, β- seolit və USY- seolitlər [9]	2014
Alkilləşmə, oliqomerləşmə	Nafion/SBA-15 [9,10]	2010,2014
Alkilləşmə	Az-10, OMNİKAT-210P+Ni,Co,Cr [11]	2014
Oliqomerləşmə	NaY- seolit + Ni duzu [12]	2000
Oliqomerləşmə	SiO_2/Al_2O_3 [13]	2014
Oliqomerləşmə	HZSM-5, H-mordenit, β-seolit, Y-seolit[14]	2014
Oliqomerləşmə, efirləşmə	montmorillonit + sulfatlaşdırılmış ZrO_2, heteropoliturşu + Ni duzu bentonit və montmorillonit [9,13,15,16]	2010, 2012, 2013, 2014
Oliqomerləşmə	Al, Mg, B - silikatlar, $AlCl_3$, AlF_3, HF, H_2SO_4, H_3PO_4 turşularını silikagel, kation mübadilə qatranları, sintetik seolitlər, heteropoliturşular, kompozit metal oksidlər (MoO_2 /Zr , WO_2/Zr və s.) və müxtəlif gil minerallarına hopdurmaqla [13]	2014
Oliqomerləşmə	MSU-S - seolit, β-seolit + alümosilikatlar [17]	2011

İzomerləşmə	Pt/Al_2O_3-Cl və Pt/seolit $Pt/ZrO2-SO_4$, Pt/WO_3-ZrO_2 [9,18,19]	2010, 2014
İzomerləşmə	$H_3PW_{12}O_{40}$ + Pd/karbon, $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_4SiW_{12}O_{40}$ və $H_4SiMo_{12}O_{40}$[6,9,20]	2004,2009,2014
İzomerləşmə	MCM-41 + sirkonium sulfat [9]	2014
Izomerləşmə, alkilləşmə	Sirkonium sulfat/ Fe, Mn, Pt, WO_X + ZrO_2 [6]	2004
Əsasən efirləşmə, alkilləşmə, oliqomerləşmə	p -$CH_3C_6H_4SO_3H$, H-Y və H-β-seolitlər, amberlist -15,35 [9,21,22,23]	2007,2010,2011, 2013, 2014
Efirləşmə	ZSM-5 və ZSM-11 [9]	2014
Efirləşmə	stirol – divinilbenzol matrisalı sulfokationitlər: (Daueks – 50, KU-2,KU 2- 8,amberlist – 15 , KU – 23) [1,24]	2014

Cədvəldən göründüyü kimi uzun illər ərzində həm homogen, həm də heterogen katalitik sistemlərdən istifadə etməklə KPK-nin müxtəlif çevrilmələri həyata keçirilmişdir. Bu sistemlərin özünə məxsus üstünlükləri və çatışmayan cəhətləri vardır. Son zamanlar neft-kimya, üzvi sintez, elektrokimya və digər sahələrdə "Yaşıl kimya"nın əsas müddəaları sırasına daxil edilmiş ion mayeləri (İM) xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. İM sistemləri KPK üçün də xüsusi maraq kəsb edir.

Məlumdur ki, ilk ion mayesinin (etilammonium nitrat - $[EtNH_3][NO_3]$) kəşfi XIX əsrin ortalarına təsadüf edir. Turş tetraxloralüminat ion mayesi ilə ilk üzvi sintez - Fridel – Krafts alkilləşmə reaksiyası aparılmışdır. İM bir çox üzvi reaksiyalarda həlledici kimi istifadə olunur. Əksər hallarda İM ərimə nöqtəsi 100^{o}C-dən az olur,ekoloji cəhətdən üstün texnologiyalarda uçucu üzvi həlledicilərə əla alternativ əvəzedicidir. İM çox aşağı buxar təzyiqinə, termiki və kimyəvi stabilliyinə, maye kristal quruluşa, katalitik təsir etmə qabiliyyətinə, korroziya törətməyən (metal ərintilərində karroziyadan qoruyucu kimi istifadə olunur) və s. xassələrinə görə "yaşıl" texnologiyalarda geniş tədqiq olunur. İM (bio)katalizdə, üzvi reaksiyalarda, nano hissəciklərin sintezində və s. geniş istifadə olunur. Elektrolit kimi yanacaq elementlərində, sensorlarda, batareyalarda, metalların cilalanmasında, örtüklərdə, maye kristal kimi ərintilərdə, elektroelastik material kimi süni əzələlərin yaradılmasında, robot sənayesində tətbiq olunurlar. İM həmçinin sürtkü yağı və aşqar kimi tədqiq olunur. İstiliyi saxlama qabiliyyətinə görə termal mayelərdə, ayrılma qabiliyyətinə görə qaz ayrılmasında, ektraksiyada, ekstraktiv distillədə, membranlarda və s. istifadə olunurlar. İM parçaların quru təmizlənməsində tətbiq olunmuşlar. Dünya üzrə su ehtiyatının tükəndiyi bir dövrdə sudan istifadə etmədən təmizləyici qabiliyyətli İM istifadəsiinqilabi yenilik olmuşdur. Hal-hazırda İM təmizləyici vasitə kimi istifadə edilə bilən xüsusi gel əldə olunmuşdur [25-28]. İM tədqiqat obyektlərini saymaqla bitmir və hal-hazırda onlar geniş öyrənilir. İM təkrar istifadə imkanına malik olması çox vacibdir. Hal-hazırda qeyri-toksiki, asanlıqla bioparçalanan, suda həllolan İM mövcuddur. Bir çox reaksiyalarla bərabər KPK-nin oliqomerləşməsi, alkilləşməsi, efirləşməsi, izomerləşməsi kimi müxtəlif çevrilmələrində İM demək olar ki, əvəzsizdir [29].

Təsadüfi deyil ki, ion mayelərinin ilk sənaye tətbiqi olan "Difasol" prosesi (İM tətbiq olunmayan "Dimersol" prosesinin alternativi) KPK xammalından istifadə etməklə əsasən oliqomerləşmə və izomerləşmə proseslərinə aid edilmişdir. Mənbələrdə [30-33] aşağı olefinlərin İM mühitində keçid metalların əsasən də nikelkomplekslərin katalitik təsiri altında dimerləşməsi və oliqomerləşməsi geniş işıqlandırılmışdır. Burada Fransa neft institutunun (FNİ) əməkdaşları tərəfindən propilenin dimerləşməsi istiqamətində aparılan işləri qeyd etmək olar. Burada əsasən butenlərin zəif turşxloralüminat təbiətli İM iştirakı ilə izooktenlərə dimerləşməsi nəzərdə tutulmuşdur. Proses nikel katalitik kompleksinin iştiraki ilə aparılır. Bu proses C_3 və C_4 karbohidrogenlərinin 40-60^{o}Ctemperaturda, 1,5 MPatəzyiqdə, 5-10 saat müddətində izohek-

senlərə və izooktenlərə dimerləşməsi ilə başa çatır. Qarışdırıcı ilə təchiz olunmuş ardıcıl reaktorda həlledicisiz və yaxud aromatik və ya halogenləşmiş karbohidrogen həlledicisi iştirakında iki komponentli katalizatorun (tərkibində Ni saxlayan kompleks+ Al üzvi birləşmə) təsiri altında həyata keçirilir. Bu zaman oktenlərə görə selektivlik 85%, n-butenin konversiyası 80% təşkil edir. Geniş surətdə tətbiq edilən "Dimersol" prosesində katalizatorun məhsuldan ayrılması problem sayılır [30,səh.5],[31,səh.5],[33,səh.5]. "Difasol" prosesi "Dimersol" prosesinin daha proqressiv variantıdır. Bu prosesdə dimerlərə görə selektivlik xeyli yüksəkdir (90-95%). Bu hal monomerlərin və onların dimerlərinin İM – də müxtəlif həllolma qabiliyyəti ilə izah olunur. "Difasol" prosesində konversiya dərəcəsi, hətta, durulaşmış xammaldanistifadə edildikdə belə yüksək olur və 70-80 % təşkil edir. Son məhsullar İM –də həll olmayıb, üst fazada ayrıca toplaşır və İM – dən asanlıqla ayrılır [30,səh.5],[32,səh.5]. Ni tərkibli katalizator İM fazada olur. Nəticədə son məhsulların təmiz halda ekstraksiyası və İM resilkulyasiyası asanlaşır. "Difasol" prosesində katalizatorun məhsuldarlığı "Dimersol" prosesinin ilkin variantından yüksəkdir. Nəticədə, katalizatorun sərfi və itkisi xeyli aşağı olur [31,səh5],[33,səh.5].

Nobel laureatlı *Yves Chauvin* və *Helene Olivier-Bourbigou* tərəfindən tərkibində Ni-saxlayan katalizatorlar iştirakında dimerləşmə reaksiyası üçün həlledici kimi xloraluminat tipli ion mayesindən istifadə edilmişdir və proses yuxarıda qeyd olunduğu kimi ilkin olaraq FNİ-da aparılmışdır. Katalizatorun aktivliyi həlledicisiz və ənənəvi həlledici sistemlərin hər ikisinə nəzərən daha yüksək olmuş və arzu olunan dimerlər üçün selektivlik artırılmışdır. "Difasol" prosesi kimi patentləşdirilmiş bu proses FNİ-nin iştirakilə "Axens" Şirkəti tərəfindən tətbiq olunmuşdur [33]. Həmçinin "Difasol Standalone" prosesi də işlənib hazırlanmışdır. Bu prosesdə əsas məqsəd xloralüminat ion mayelərini su, spirt, nitrillər, asetonitril, propilnitril, aproton həlledicilər, sadə efirlər, merkaptanlar, (di)sulfidlər kimi qarışıqlardan qorumaqdır. Bu prosesdə oktenlər ən yüksək selektivlik ilə alınır [30,səh.5],[33,səh.5].

İM daha bir sənaye tətbiqi birbaşa KPK-nın çevrilməsi üçün işlənib hazırlanmış "İonikylation" prosesidır və hal-hazırda Çində tətbiq olunur. Bu prosesdə KPK-nin alkilləşməsi üçün kompozit ion mayelərindən istifadə olunur. İzobutanın butilenlər ilə alkilləşməsi üçün turş xloralüminat tipli ion mayesi seçilmişdir. Araşdırmalar göstərmişdir ki, alüminiumxlorid – dialkil efir kompleksinə aromatik karbohidrogenlər və metal xloridlər əlavə olunduqda tetrametilpentan (TMP) üzrə selektivlik artır. Müəyyən edilmişdir ki, metal xloridlər alkilləşmə reaksiyası üçün katalizatorun turşuluğunu artırır və izomerləşmə və krekinq kimi arzuolunmaz əlavə reaksiyaları ləngidir. Aromatik karbohidrogen və mis xloridin (CuCl) ion mayesinə əlavə olunması ilə TMP-nin çıxımı artır. Prosesin çatışmayan cəhəti odur ki, CuCl alüminiumxlorid-dialkilefir kompleksinə əlavə olunduqda, ayrılması və davamlı axın sistemində təkrar istifadəsi çətin olan xırda suspenziyaların formalaşması ilə müşahidə edilir [35].

İM sənaye tətbiqinə bariz misallardan biri kimi BASF Şirkətinın turşu məhsullarını kimyəvi qarışıqlardan təmizləmək üçün otaq temperaturlu ion mayelərindən istifadə etdiyiprosesdır [36].

İon mayelərinin yuxarıda qeyd olunan sənaye prosesləri onların KPK-nin müxtəlif çevrilmələri, o cümlədən alkilləşmə, oliqomerləşmə, izomerləşmə, efirləşməsi üçün nə qədər yararlı olduğunu bir daha sübut edir. KPK-nin müxtəlif çevrilmələri üzrə aparılan elmi tədqiqat işləri aşağıda daha geniş verilmişdir.

Əksər hallarda $AlCl_3$ tərkibli modifikasiya olunmayan xloralüminat ərintiləri KPK oliqomerləşməsində qeyri-selektiv katalizator hesab olunurlar. *Matthias Dötterl* öz araşdırmalarında müəyyənləşdirmişdir ki, donor effektli trifenilamin, trifenilfosfin, trifenilbismutun əlavə olun-

ması ilə oliqomerləşmə və polimerləşmə reaksiyaları üçün tərkibində Ni-saxlayan nisbətən ucuz və havada stabil ion mayelərini sokatalizator kimi istifadə etmək olar. Xüsusilə trifenilbismut müvafiq xloralüminat ərintilərini və həmçinin müxtəlif turşuluğa malik kompozisiyaları buferləşdirmək qabiliyyətinə malikdir. Trifenilbismut ilə buferləşmiş sistemlərin propenin dimerləşmə prosesində məqsədli məhsulun çıxımını 96 % artırdığı müəyyənləşdirilmişdir. Aşağı ərimə qabiliyyətinə, yüksək Lüis turşuluğuna malik kompozisiyalara bufer məhlulların əlavə edilməsi bir çox hallarda propenin dimerləşmə prosesində məqsədli məhsulun çıxımını 90 % artırdığı müəyyənləşdirilmişdir [31,səh.5],[32,səh.5].

Məlumdur ki, bir sıra izoparafinlərin (iC_3-iC_6) aşağı olefinlərlə turş ion maye katalizatorları iştirakında alkilləşmə reaksiyası zamanı yüksək oktanlı və ekoloji əlverişli benzin almaq mümkündür. Aparılan tədqiqatlarda 2-buten və izobutenin 1-butenə nəzərən alkilləşməsində daha yüksək keyfiyyətli alkilatların alındığı təsdiq olunmuşdur [37].

Kompozit ion mayeləri izobutanın 2-buten ilə maye fazada alkiləşməsi üçün turşu katalizatoru kimi sınaqdan keçirilmişlər. Aluminium xlorid əsaslı ion mayelərinə mövcud metal xloridlərin əlavə olunması ilə izobutanin alkilləşməsi aparılmışdır. Bu tədqiqatlarda yeni kompozit ion mayeləri trimetilamin hidroxlorid, aluminium-3-xlorid və mis-1-xloridin istifadəsi ilə hazırlanmışdır.Əsas məhsul kimi trimetilpentan alınmışdır. Alkilləşmə reaksiyalarında kompozit anionlardan istifadə olunması alkilatin keyfiyyətini yaxşılaşdırmaq üçün vacib rol oynamasıdır[38].

İM alınmasında alkil halogenid kimi alkil bromid, alkil xlorid, alkil yodidlərdən istifadə edilmiş və KPK-nin alkilləşməsi aparılmışdır. İzobutanın butenlə xloralüminat İM mühitində alkilləşməsi üçün 1-butil xlorid, 2- butil xlorid, dördlü butil xlorid və bunların qarışığından istifadə olunmuşdur. Metal halogenidlər (NaCl, LiCl, KCl, $BeCl_2$, $CaCl_2$, $BaCl_2$, $SrCl_2$, $MgCl_2$, $PbCl_2$, CuCl, $ZrCl_4$ və AgCl) katalitik aktivliyi və selektivliyi dəyişdirmək üçün istifadə olunmuşdur [37,səh.6].

İM katalitik aktivliyinin artırılması üçün sokatalizator kimi xlorid turşusu və hər hansı Brensted turşusundan istifadə olunmuşdur. *Howard Lacheen* və başqaları tərəfindən n-butil piridinium xloralüminat İM-dən istifadə etməklə izobutanın C_3-C_5 olefinlər ilə alkilləşmə reaksiyası xüsusi reaktorda "tank reactor" aparılmışdır. Qarışığa İM ilə birgə HCl əlavə olunur. Burada olefinin 100% çevrilməsi müşahidə olunmuşdur [39].

Xing Xue Qi və başqaları trietilammoniumxlorid və $GaCl_3$ əsaslı ion mayesindən istifadə etməklə izobutanın alkilləşməsini aparmışlar. Bu İM- nin Lüis turşuluğu xloralüminat tipli İM-nə nəzərən daha yüksək olduğu üçün onlar daha perspektivli hesab edilirlər. Mis halogenidin cüzi miqdarda $GaCl_3$-əəlavə olunması ilə ([Et_3NHCl]-$GaCl_3$-CuCl) alkilləşmə prosesinin aktivliyi daha da artmışdır. TMP görə selektivlik 70%-ə qədər, nəzəri oktan ədədi isə 91.3 olmuşdur [40].

Jie Zhang və başqaları izobutanın butenlə alkilləşməsində katalizator kimi 1-butil-3-metilimidazoliumxlorid alüminium-3-xlorid ion mayesindən istifadə etmişlər. Butil tio-spirtin və etil tioefirinin əlavə olunması ilə alkilləşmə reaksiyasının sürəti artmışdır [41].

İzobutanın 2-butenlə alkilləşməsi reaksiyasnda Lüis turşu tipli xloralüminat İM katalizatorlarının aktivliyi və selektivliyinə müxtəlif promotorların təsiri araşdırılmışdır. Göstərilmişdir ki, bu zaman kation tipli aktiv mərkəzlər, xüsusilə üçlü butil kationları əmələ gəlir. Bu kation bərk turşu Brensted sistemlərində olduğu kimi 2-butenin izobutan ilə qarşılıqlı təsiri zamanı alınan aralıq məhsuldan protonun qoparılması ilə regenerasiya olunur [42].

Izobutanın 2-butenlə SİLP (səthə çəkilmiş ion maye fazası) katalizatoru ilə alkilləşməsi FNİ tərərfindən patentləşdirilmişdir. Bu katalizator silisium oksidinin imidazolium və ya piridinium kationlu xloralüminat ion mayeləri ilə hopdurulması ilə alınmış və yüksək aktivlik göstərmişdir [43].

1-n-oktil-3-metilimidazolium bromid və aluminium xlorid ([OMIM]Br-$AlCl_3$) əsaslı ion mayesindən istifadə etməklə izobutanla 2-butenin alkilləşməsi aparılmışdır. İon mayelərinin turşuluğu su, turş kation mübadilə qatranları və 1-(4-sulfobutil)-3-metilimidazolium hidrogensulfatın [(HO_3SBu)MIM]HSO_4 əlavə olunması ilə bərpa olunmuşdur [44].

Izobutanın C_3-C_5 olefinlərlə alkilləşməsi üçün turş ion maye katalizatoru kimi BF_4^-, PF_6^- SbF_6^- or NTf_2^- anionlu və turşu tərkibli dördlü ammonium əsaslı ion maye katalizatrolarından istifadə olunmuşdur. Metal triflatlar, triflüoroetanol, PPh3 tərkibli müxtəlif qarışıqların əlavə edilməsi ilə katalitik qabiliyyətin artırılmasına nail olunmuşdur. C_8-karbohidrogenləri üzrə selektivlik 90% artırılmış və alınan məhsulların nəzəri oktan ədədi 98 olmuşdur [45].

Məlumdur ki, izobutenin 2-buten ilə alkilləşmə prosesi 1-butenə nəzərən daha əlverişlidir. Belə ki, birinci halda oktan ədədi yüksək olan TMP, ikinci halda isə dimetilheksan alınır. Bu baxımdan alkilləşmə reaksiyasından əvvəl 1-butenin 2-butenə izomerləşməsini aparmaq daha məqsədəuyğundur [37,səh.6].

İM iştirakında oliqomerləşmə reaksiyası üzrə bir çox tədqiqat işləri aparılmışdır. Bu sahədə *Shimin Liu* və digərləri tərəfindən izobutenin trimerləşməsi üzrə uğurlu tədqiqatlar aparılmışdır. Onlar KPK xammalından istifadə edərək, xloralüminat tipli ion mayelərini silisium oksidi üzərinə hopdurmaqla izobutenin oliqomerləşməsini aparmışlar. Burada səthə çəkilmiş katalizatorlar arasında silisium oksidi uzərinə çəkilmiş xloralüminat tipli ion mayeləri daha yüksək katalitik aktivlik göstərmişdir. Fotoelektron spektroskopiyası (X-ray photoelectron spectroscopy-XPS) və differensial izləyici kalorimetriya (differential scanning calorimetry-DSC) vasitəsilə müəyyən olunmuşdur ki, izobutenin oliqomerləşməsi üçün yüksək katalitik aktivlik İM-lərininsilanol qrupları ilə güclü qarşılıqlı təsiri, Al_2Cl_7 anionu və silisium oksidinin birgə sinergetik effekti ilə izah edilir. Optimal temperatur, reagentlərin qatılığı, verilmə sürəti müəyyən edilmişdir. Mülayim şəraitdə izobutenin tamamilə konversiyası və 91,4% selektivliklə trimer məhsula çevrilməsi göstərilmişdir [46].

Keçid metal kompleksləri və duzları əlavə edilmədən xarakterik Lüis turşuları ilə xloraluminat İM oliqomerləşmə katalizatoru kimi təsvir edilmişdir. Bunların xətti α-olefinlərin oliqomerləşməsi üçün yararlı olduğu göstərilmişdir [32,səh.5].

Yan zəncirli SO_3H funksional qruplu imidazolium kationlu ion mayeləri müxtəlif alkenlərin oliqomerləşməsində əla və təkrar istifadə oluna bilən katalizator kimi aşkar olunmuşdur. Silisium oksid səthinə çəkilmiş bu İM-dən izobutenin oliqomerləşməsində istifadə olunmuşdur. $[C_1(HSO_3)_4C_4im]^+$və ya $[C_4(HSO_3)_4C_4im]^+$kationlu Brensted turşu İM-nin silisium tərkibli gelə hopdurulması ilə katalizator hazırlanmışdır. İzobutenin oliqomerləşməsi 60°C-də aparılmışdır və C_8-karbohidrogenləri alınmışdır. Göstərilmişdir ki, temperaturun və reaksiya müddətinin uzadılması yüksək molekul kütləli oliqomerlərin əmələ gəlməsinə şərait yaradır. Bu halda C_{12}-C_{16}-oliqomerlərə nəzərən selektivlik 85%təşkil edir. Triflüormetanosulfonat anionları öz aktivliyini itirmədən bir neçə dəfə təkrar istifadə oluna bilir [32,səh.5],[43,səh.7],[47,48].

C. Feher və əməkdaşları öz təcrübələrində silisium oksidi səthinə çəkilmiş 1-(4-sulfobutil)-3-alkilimidazolium İM-dən istifadə edərək izobutenin oliqomerləşməsini həyata keçirmişlər [48,səh.10].

Səthə çəkilmiş xloralüminat tipli ion mayesi KPK xammalındakı izobutenin trimerləşməsində yoxlanılmışdır. İzobutan – buten alkilləşməsi şüşə və ya molekulyar ələyə hopdurulma ilə immobilizasiya olunmuş ion mayeləri iştirakında baş vermişdir. İzobutenin çevrilməsi və trimerlərin 91.4% selektivliklə alınması50^{o}Ctemperaturda müşahidə edilimişdir [32,səh.5][43,səh.7], [48,səh.8].

Wasserscheid P. və əməkdaşları zəif turş ion maye sisteminin iştirakında propilenin və 1-butenin xətti dimerləşməsini tərkibində Ni-saxlayan katalitik sistem iştirakında tədqiq etmişlər. Bunun üçün Ni-in heterotsiklik karben komponentindən istifadə olunmuşdur. Bu komponentlər toluol ilə müqayisədə İM-də çox aktivdirlər [30,səh.5],[32,səh.6],[59].

Tərkibində Ni-saxlayan kompleksin propilenin dimerləşməsində fosfinlər və İM ilə birgə istifadəsi ilə yüksək selektivliyin əldə olunması *Wilke* və əməkdaşları tərəfindən təsdiq edilmişdir [33,səh.5].

Etilalüminiumdixloridlə aktivləşdirilmiş volfram heksaxlorid və anilin tərkibli katalizator propenin dimerləşməsində iştifadə olunmuşdur və 2.3-dimetilbuten alınmışdır [33,səh.5].

Butil-metil-imidazolium hidroxlorid/$AlEtCl_2$/$AlCl_3$ kompleksi etilenin, propilenin, butilenin dimerləşməsində istifadə olunmuşdur [32,səh.5].

1,3-butadienin xətti dimerləşməsi [BMIM][BF_4], [BMIM][PF_6] ion mayelərinin və $PdCl_2$ iştirakı ilə aparılmışdır. Atom adosrbsiya analizinə uyğun olaraq Pd kompleksinin ion fazada paylanma qanunauyğunluqları öyrənilmişdir [32,səh.5].

1,3-butadienin oliqomerləşməsi [$Fe(NO)_2Cl]_2$/Zn və ya$AlEtCl_2$-in[BMIM][BF_4] ion mayesi ilə qarşılıqlı təsirindən alınan kompleks katalitik sistemlərin iştirakı ilə aparılmışdır [19,səh.3], [32,səh.5].

[Et_3NH]Cl/$FeCl_3$ və [$C_{13}H_{22}N$]Cl/$FeCl_3$ əsasında katalitik sistemlər diizobuten və triizobutenin alınmasında yüksək aktivlik və selektivlik göstərmişdir. Reaksiyanın aparılma temperaturu artdıqda izobutenin reaksiyaya daxil olma qabiliyyəti artmışdır. CuCl/[Et_3NH]Cl/$FeCl_3$=0.25/1/1.5 istifadə etdikdə diizobuten və triizobuten üzrə selektivlik 90% təşkil edir [32,səh.5],[49].

Tərkibində Ni-saxlayan kompleksin β-seolit uzərinə hopdurulması ilə İM mühitində butenin müxtəlif çevrilmələri aparılmışdır [32,səh.5].

AMEA akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-kimya prosesləri institutunda (AMEA NKPİ) KPK xammalından istifadə etməklə butadienin, propilenin və butilenin dimerləşməsi üzrə tədqiqatlar aparılmışdır. Burada piridin və imidazol əsaslı xloralüminat tipli İM mühitində ditiofosfat, ditiokarbamat və ksantogenat tipli Ni (II) ditiosistemlərindən katalizator kimi istifadə olunmuşdur. Butenlərin bu İM mühitində dimerləşməsi dimetilheksenlərdən, metilpentenlərdən və xətti oktenlərdən ibarət dimerlərin alınmasına gətirib çıxarmışdır. Katalizatorun məhsuldarlığı 150-250 kq.dimer/qr.Ni×saat təşkil edir. Halbuki, ənənəvi üzvi həlledicilərdə bu göstərici xeyli aşağı olur. Alınan məhsulun tərkibində izooktenlər (65.2% - dək) üstünlük təşkil edir [59,səh.8],[60].

S.Silvana öz əməkdaşları ilə birgə butadienin palladiumun xloridi, diasetalı və asetilasetonatı kimi komplekslərin katalitik təsiri ilə üçfenilfosfin iştirakında (katalitik sistemin komponentlərinin nisbəti 1:4), 70^{o}C-temperaturda ikifazalı dimerləşməsi barədə məlumat vermişlər. Burada [BMİM][BF_4,], [BMİM][PF_4] və [BMİM][triflat] tipli İM mühit rolunu oynayır. Oktatrien 1.3.6 üzrə selektivlik 100 % əldə olunur [30,səh.5],[32,səh.5],[59,səh.8].

İ.Qu əməkdaşları ilə xloralüminat tipli İM-nin alternativi kimi, olefinlərin oliqomerləşməsində sulfoturşu fraqmentli İM-dən istifadə etmişlər. Bu halda xloraluminat sistemlərində olduğu kimi, yüksək konversiya və selektivliklə şaxəli quruluşlu məhsullar alınmış, İM resirkulyasiya olunaraq təkrar istifadə edilmişdir [30,səh.5],[32,səh.5],[59,səh.8].

KPK xammal kimi istifadə etməklə İM mühitində efirləşmə prosesləri xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. AMEA NKPİ-də bu sahədə tədqiqat işləri aparılmışdır [50-58]. KPK – nin həm efirləşmə, həm də oliqomerləşmə və polimerləşməsi üzrə ümumiləşmiş məlumatlar mənbələrdə verilmişdir [59,səh.8],[60,səh.9].

Beləliklə, tərtib olunmuş bu kiçik icmaldan aydın olur ki, KPK-nin ion maye mühitlərində müxtəlif çevrilmə proseslərinin aparılması üzrə tədqiqatlar geniş aktuallıq kəsb etməklə yanaşı mühüm elmi və praktiki əhəmiyyətə malikdir. Ion mayelərinin bir çox müsbət xassələri, o cümlədən geniş diapazonda maddələrlə birgə istifadə olunma imkanları onların KPK-nin müxtəlif çevrilmələri üçün mövcud olan katalitk sistemlərdə tətbiqi üçün əlverişli imkanlar yaradır və müvafiq sahədə geniş perspektivlər açır.

İSTİFADƏ OLUNMUŞ ƏDƏBİYYAT

1. V.M.Abbasov, H.C.Ibrahimov, S.R.Hacıyeva, S.Ə.Məmmədxanova, E.Ş. Abdullayev, F.Ə. Əmirov. Neft və qaz emalı proseslərinin kimyası və texnologiyası. Bakı, Elm, 2014.
2. М.И. Рустамов, В.М. Аббасов, Т.А. Мамедова, Н.Н. Пириев. Экологические проблемы земли и альтернативные источники знергии. Баку, Элм, 2008.
3. A.M.Məhərrəmov, M.R.Bayramov, İ.Q.Məmmədov, G.M.Bayramova. Karbohidrogen xammalının kimyəvi emalı. Bakı, Çaşıoğlu, 2012.
4. Məmmədov Ə.B., Qədirova S.İ., Məmmədov F.Q. *və dig.* Toksiki elementlərin insan orqanizminə mənfi təsiri, Pofessor A.Ə.Verdizadənin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş "Üzvi reagentlər analitik kimyada" II Respublika konfransı, s. 87-89, Bakı 2014.
5. Sven Ivar Hommeltoft. Isobutane alkylation Recent developments and future perspectives, Applied Catalysis A: General, v. 221, i.1-2, p. 421-428, 2001.
6. Thomas Loften. Catalytic isomerization of light alkanes. PhD thesis, Norway, Trondheim, 119 p, 2004.
7. G. Baronetti, H. Thomas, C.A. Querini. Wells–Dawson heteropolyacid supported on silica:isobutane alkylation with C_4 olefins, Applied Catalysis A: General, v. 217, i. 1-2, p. 131-141, 2001.
8. http://www.cbi.com/images/uploads/technical_articles/Catalytic_Cracking_Process_-_PTQ_Q4_-.pdf
9. José M. Hidalgo, Michal Zbuzek, Radek Černý *et al.* Current uses and trends in catalytic isomerization, alkylation and etherification processes to improve gasoline quality, Cent. Eur. J. Chem., v.12, i. 2, p. 281, 2014.
10. W. Shen, Y. Gua, H. Xu, D. Dube, S. Kaliaguine. Alkylation of isobutane/1-butene on methyl-modified Nafion /SBA-15 materials, Applied Catalysis A: General , v.377, i. 1-2, p. 1-200, 2010.
11. Касимов А.А., Пириева Х.Б., *Джамалова С.А. и др.* Превращение C_3-C_4 углеводородов в жидкие продукты на модифицированном цеолитсодержащем катализаторе, Химическая технология, №5, с. 278-283, 2014.
12. Sami Matar, Lewis F. Hatch. Chemistry of petrochemical processes. Texas, Houston, (Second edition)Gulf Publishing Company, 2000.
13. Yamakawa *et al.* Method for producing diisobutylene using mixed C_4 fraction as raw material, US Patent 2014/0128652 A1, 2014.
14. EszterKriván, SzabinaTomasek, JenőHancsók. Application Possibilities of Zeolite Catalysts in Oligomerization of Light Olefins, Periodica Polytechnica Chemical Engineering , 58(2), p. 149-156, 2014.
15. Ширизданов Р.Р., Давлетшин А.Р., Смирнов В.К. *и др.*Исследование закономерностей процесса алкилирования изобутана олефинами на цеолитных катализаторах, Бутлеровские сообщения, Т. 29, №2, с. 35-43, 2012.
16. Ширизданов Р.Р., Николаев Е.А. Дизайн цеолитных катализаторов изобутана олефинами, Бутлеровские сообщения. Т.20, № 5, с. 74-81, 2010.

17. Dong Ho Park, Seong-Su Kim, Thomas J. Pinnavaia *et al.* Selective Isobutene Oligomerization by Mesoporous MSU-SBEACatalysts, J. Phys. Chem. C , 115(13), p. 5809–5816, 2011.
18. M.A.Fahim,T.A.Al- Sahhaf, A.S. Elkilani. Fundamentals of petroleum refining. UK, Printed and bound in Great Britain, 2010.
19. E.A. Yasakova, A.V. Sitdikova, A.F. Achmetov. Tendency of isomerization process development in Russia and foreign countries,Oil and Gas Business, 2010.
20. A. Galadima, J.A. Anderson, R.P.K. Solid acid catalysts in heterogeneous n-alkanes hydroisomerisation for increasing octane number of gasoline, Wells. Science World Journal, v. 4(3), p.15-22, 2009
21. Katarína Klepáčová, Dušan Mravec, Alexander Kaszonyi *et al.* Etherification of glycerol and ethylene glycol by isobutylene, Applied Catalysis A: General, v. 328, i. 1, p. 1–13, 2007.
22. K.F. Yee, A.R. Mohamed, S.H. Tan.A review on the evolution of ethyl *tert*-butyl ether (ETBE) and its future prospects, Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 22, p. 604-620, 2013.
23. Hee Jong Lee, Doyoung Seung, İgor N. Filimonov *et al.* Etherification of glycerol by isobutylene. Effects of the density of acidic sites in ion – exchange reisn on the distribution of products, Korean J. Chem. Eng., 28 (3), p. 756-762, 2011.
24. V.M. Abbasov, A.H. Əzizov, Ç.Q. Rəsulov *və dig.* C4 – fraksiyası əsasında səmərəli oksigenatların alınması texnologiyasının yaradılması, Akademik S.C.Mehdiyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi-praktiki Konfransı, s. 86-89, Bakı 2014.
25. Johanna K. Preparation and characterization of some ionic liquids and their use in the dimerization reaction of 2-methylpropene , PhD thesis, Finland, Oulu, 143 p, 2007.
26. Till Cremer. Ionic Liquid Bulk and Interface Properties: Electronic Interaction, Molecular Orientation and Growth Characteristics. , PhD thesis, Nuremberg , 169 p, 2012.
27. Kokorin A. Ionic liquids: Applications and perspectives, InTech, 2011
28. H. Niedermeyer, Jason P. Hallett and T. Welton *et al.* Mixtures of ionic liquids , Cite this: Chem. Soc. Rev. **41**, p. 7780–7802, 2012.
29. http://www.slideshare.net/SSSeelig/green-solvents-and-ionic-liquids
30. Азизов А.Г., Асадов З.Г., Ахмедова Г.А. Ионные жидкости и их применение. Баку , Элм, 2010
31. Matthias Dötterl. Biphasic, Homogeneous and Heterogeneous Hydrocarbon Conversion Reactions with Novel Aluminum Chloride Based Catalyst Systems , PhD thesis, Bayreuth, 167 p, 2011.
32. http://www.intechopen.com/books/oligomerization-of-chemical-and-biological-compounds/the-use-of-ionic-liquids-in-the-oligomerization-of-alkenes
33. A.Forestiere, H. Olivier – Bourbigou and L. Saussine. Oligomerization of Monoolefins by Homogenous Cata lysts, Oil & Gas Science and Technology, v. 64, No. 6, p. 649-667, 2009.
34. http://www.ionicliquid.org/en/application/2014-04-24/26.html
35. http://www.ogj.com/articles/print/volume-104/issue-40/processing/ionic-liquid-alkylation-process-produces-high-quality-gasoline.html
36. http://www.ionicliquid.org/en/application/2014-04-24/24.html
37. Hye-Kyung C. Timken *et al.* Izomerization of butene in the Ionic liquid-catalyzed alkylation of light isoparaf fins and olefins , US Patent 2009/0192339 A1, 2009.
38. Ying Liu, Ruisheng Hu, Chunming Xu *et al.*Alkylation of isobutene with 2-butene using composite ionic liquid catalysts, Applied Catalysis A: General, 346, p.189–193, 2008.
39. Howard L., Hye-Kyung C. Timken. Production of low sulpur alkylate gasoline fuel , US Patent 7,988,747 B2, 2011.
40. Xing Xue Qi, Zhao GuoYing, Cui Jian Zhong. Chlorogallate(III) ionic liquids: Synthesis, acidity determination and their catalytic performances for isobutane alkylation , Science China Chem., v.55, No.8, p.1542–1547, 2012.
41. Jie Zhang, Chongpin Huang, Biaohua Chen *et al.* Alkylation of isobutane and butene using chloroaluminate-imidazolium ionic liquid as catalyst: Effect of organosulfur compound additive, Korean Journal of Chemical Engineering, v. 25, i. 5, p. 982-986, 2008.
42. Andreas Jess, Stephan Aschauer, Lisa Schilder *et al.*Liquid-Phase Isobutane/Butene-Alkylation Using Promoted Lewis-Acidic IL-Catalysts , Catalysis Letters, v.141, i.10, p.1405-1419, 2011.
43. Rita Skoda-Földes. The Use of Supported Acidic Ionic Liquids in Organic Synthesis, Molecules, 19(7), p. 8840-8884, 2014.

44. http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/13934.pdf
45. Haifang Li, Guoying Zhao, Huiting Liu *et al.* Triflic Acid Catalyzed Continuous Alkylation of Isobutane and Butene with Ionic Liquids As a Promoter , Annual Meeting AIChE "Catalysis and reaction engineering division", p. 1216-1217, 2012.
46. Shimin Liu, Jianpeng Shanga, Shiguo Zhanga *et al.* Highly efficient trimerization of isobutene over silica supported chloroaluminate ionic liquid using C4 feed, Catalysis Today, 200, p. 41–48, 2013.
47. C. Feher, R.Skoda – Földes, E. Krivan. Oliqomerization of isobutene in the presence of ionic liquid – based catalysts, Hungarian journal of industrial chemistry Veszprem, v. 39 (1), p. 63-66, 2011.
48. C. Fehér, E. Kriván, J. Kovács. Support effect on the catalytic activity and selectivity of SILP catalysts in isobutene trimerization, J. Mol. Catal. A Chem., *372*, p.51–57, 2013.
49. Yang S, Liu Z, Meng X *et al.* Oligomerization of isobutene catalyzed by iron(iii) chloride ionic liquids, Energy & Fuels, 23 (1),70–73, 2009.
50. Алиева Р.В., Азизов А.Г., Багирова Ш.Р. *və dig.* Новые (нано)металлосодержащие полимерные катализаторы для реакций этерификации, Neft kimyası və neftin emalı prosesləri, 15, № 4(60), s. 405-412, 2014.
51. Əliyeva R.V., Əzizov A.H., Bağırova Ş.R. *və dig.* Oksigenli yanacaq komponentlərinin alınması üçün yeni katalizatorlar, Azərb.Neft Təsərrüfatı, №12, s.38-43, 2008.
52. Əzizov A. H., Əliyeva R. V., Bağırova Ş. R. *və dig.* Alkil-üçlü alkil efirlərinin ion mayesi ilə selektiv təmizlənməsi üsulu , Azərbaycan Pat. WO 2010/040191 A2, 2010.
53. Əliyeva R.V., Əzizov A.H., Əmənullayeva G.İ. Pirolizin C4 fraksiyası və bioetanol əsasında etil-üçlü-butil efirinin istehsalı üçün yüksək səmərəliliyə malik yeni katalizator, H. Əliyevin 85 illik yubileyinə həsr olunmuş "Sumqayıt şəhərinin social – iqtisadi inkişafı: problem və perspektivlər" mövzusunda elmi Konfrans, s. 31-32, Sumqayıt 2008.
54. Rüstəmov M.İ., Əzizov A.H., Əliyeva R.V *və dig*. Üzvi birləşmələrin sintezi üçün katalizatorlar , Azərbaycan Pat. İ 20090084 Az., 2009.
55. Azizov A.H., AmanullayevaG.I., Aliyeva R.V. *et al.* The new esterification catalysts and the nature of reactions proceeding at esterification of synthetic naphthenic acids in their presence , Applied Catalysis A: General, v. 396 (1-2), p. 20-33, 2011.
56. Амануллаева Г.И., Бекташи Н.Р., Алиева Р.В. Исследование сложных алкиловых эфиров карбоновых кислот полученных в присуствии (нано)катализаторов полимерного типа методами жидкостной хроматографии, Нефтепереработка и Нефтехимия, № 10, с. 26-34, 2011.
57. Амануллаева Г.И., Азизов А.Г., Алиева Р.В. *и др.* Продукты э(с)терификации полученные в присуствии новых полимерных катализаторов сулфокатионитного типа, Химия и Технология Топлив и Масел, № 6, с.20-25, 2011.
58. Насиров Ф.А., Асланбейли А.М., НоврузоваФ.М., Азизов А.Г., Джанибеков Н.Ф. , Ионные жидкости в каталитических процессах превращения олефинов и диенов, Процессы нефтехимии и нефтепереработки, т. 47, №5, с. 339 – 348, 2007.
59. Ə.Ə. Xanmətov X.H. Əsgərova, R.V. Əliyeva, A.H. Əzizov. İon mayeləri olefinlərin oliqomerləşmə və polimerləşmə proseslərində, Neft kimyası və neft emalı prosesləri, 11,4 (44), s. 309-328, 2010.

INSTRUCTIONS FOR AUTHORS

1. "The Baku Engineering University Journal-Chemistry and Biology" accepts original unpublished articles and reviews in the research field of the author.
2. Articles are accepted in English.
3. File format should be compatible with **Microsoft Word** and must be sent to the electronic mail (**journal@beu.edu.az**) of the Journal. The submitted article should follow the following format:

- Article title, author's name and surname
- The name of workplace
- Mail address
- Abstract and key words

4. The title of the article should be in each of the three languages of the abstract and should be centred on the page and in bold capitals before each summary.
5. **The abstract** should be written in **9 point** type size, between **100** and **150** words. The abstract should be written in the language of the text and in two more languages given above. The abstracts of the article written in each of the three languages should correspond to one another. The keywords should be written in two more languages besides the language of the article and should be at least three words.
6. . **UDC** and **PACS** index should be used in the article.
7. The article must consist of the followings:

- Introduction
- Research method and research
- Discussion of research method and its results
- In case the reference is in Russian it must be given in the Latin alphabet with the original language shown in brackets.

8. **Figures, pictures, graphics and tables** must be of publishing quality and inside the text. Figures, pictures and graphics should be captioned underneath, tables should be captioned above.
9. **References** should be given in square brackets in the text and listed according to the order inside the text at the end of the article. In order to cite the same reference twice or more, the appropriate pages should be given while keeping the numerical order. For example: [7, p.15].

Information about each of the given references should be full, clear and accurate. The bibliographic description of the reference should be cited according to its type (monograph, textbook, scientific research paper and etc.) While citing to scientific research articles, materials of symposiums, conferences and other popular scientific events, the name of the article, lecture or paper should be given.

Samples:

a) ***Article:*** Demukhamedova S.D., Aliyeva İ.N., Godjayev N.M.. *Spatial and electronic structure af monomerrik and dimeric conapeetes of carnosine üith zinc,* Journal of structural Chemistry, Vol.51, No.5, p.824-832, 2010

b) ***Book:*** Christie ohn Geankoplis. *Transport Processes and Separation Process Principles*. Fourth Edition, Prentice Hall, p.386-398, 2002

c) ***Conference paper:*** Sadychov F.S., Aydın C., Ahmedov A.İ.. Appligation of Information – Commu-nication Technologies in Science and education. II International Conference."*Higher Twist Effects In Photon- Proton Collisions", Bakı, 01-03 Noyabr, 2007, ss 384-391*

References should be in 9-point type size.

10. The margins sizes of the page: - Top 2.8 cm. bottom 2.8 cm. left 2.5 cm, right 2.5 cm. The article main text should be written in Palatino Linotype 11 point type size single-spaced. Paragraph spacing should be 6 point.
11. The maximum number of pages for an article should not exceed 15 pages
12. The decision to publish a given article is made through the following procedures:

- The article is sent to at least to experts.
- The article is sent back to the author to make amendments upon the recommendations of referees.
- After author makes amendments upon the recommendations of referees the article can be sent for the publication by the Editorial Board of the journal.

YAZI VƏ NƏŞR QAYDALARI

1. "Journal of Baku Engineering University-Kimya və Biologiya"- əvvəllər nəşr olunmamış orijinal əsərləri və müəllifin tədqiqat sahəsi üzrə yazılmış icmal məqalələri qəbul edir.
2. Məqalələr İngilis dilində qəbul edilir.
3. Yazılar **Microsoft Word** yazı proqramında, (**journal@beu.edu.az**) ünvanına göndərilməlidir. Göndərilən məqalələrdə aşağıdakılara nəzərə alınmalıdır:

- Məqalənin başlığı, müəllifin adı, soyadı,
- İş yeri,
- Elektron ünvanı,
- Xülasə və açar sözlər.

4. **Məqalədə başlıq hər xülasədən əvvəl** ortada, qara və böyük hərflə xülasələrin yazıldığı hər üç dildə olmalıdır.
5. **Xülasə** 100-150 söz aralığında olmaqla, 9 punto yazı tipi böyüklüyündə, məqalənin yazıldığı dildə və bundan əlavə yuxarıda göstərilən iki dildə olmalıdır. Məqalənin hər üç dildə yazılmış xülasəsi bir-birinin eyni olmalıdır. Açar sözlər uyğun xülasələrin sonunda onun yazıldığı dildə verilməklə ən azı üç sözdən ibarət olmalıdır.
6. Məqalədə UOT və PACS kodları göstərilməlidir.
7. Məqalə aşağıdakılardan ibarət olmalıdır:

- Giriş,
- Tədqiqat metodu
- Tədqiqat işinin müzakirəsi və onun nəticələri,
- İstinad ədəbiyyatı rus dilində olduğu halda orjinal dili mötərzə içərisində göstərməklə yalnız Latın əlifbası ilə verilməlidir.

8. **Şəkil**, **rəsm**, **grafik** və **cədvəllər** çapda düzgün, aydın çıxacaq vəziyyətdə və mətn içərisində olmalıdır. Şəkil, rəsm və grafiklərin yazıları onların altında yazılmalıdır. Cədvəllərdə başlıq cədvəlin üstündə yazılmalıdır.
9. **Mənbələr** mətn içərisində kvadrat mötərizə daxilində göstərilməklə məqalənin sonunda mətn daxilindəki sıra ilə düzülməlidir. Eyni mənbəyə iki və daha cox istinad edildikdə əvvəlki sıra sayı saxlanmaqla müvafiq səhifələr göstərilməlidir. Məsələn: [7,səh.15].

Ədəbiyyat siyahısında verilən hər bir istinad haqqında məlumat tam və dəqiq olmalıdır. İstinad olunan mənbənin biblioqrafik təsviri onun növündən (monoqrafiya, dərslik, elmi məqalə və s.) asılı olaraq verilməlidir. Elmi məqalələrə, simpozium, konfrans, və digər nüfuzlu elmi tədbirlərin materiallarına və ya tezislərinə istinad edərkən məqalənin, məruzənin və ya tezisin adı göstərilməlidir.

Nümunələr:

a) ***Məqalə:*** Demukhamedova S.D., Aliyeva İ.N., Godjayev N.M.. *Spatial and electronic structure af monomeric and dimeric complexes of carnosine with zinc,* Journal of structural Chemistry, Vol.51, No.5, p.824-832, 2010

b) ***Kitab:*** Christie ohn Geankoplis. *Transport Processes and Separation Process Principles*. Fourth Edition, Prentice Hall, 2002

c) ***Konfrans:*** Sadychov F.S., Aydın C., Ahmedov A.İ.. Appligation of Information-Communication Technologies in Science and education. II International Conference. "*Higher Twist Effects In Photon- Proton Collisions", Bakı, 01-03 Noyabr, 2007, ss 384-391*

Mənbələr 9 punto yazı tipi böyüklüyündə olmalıdır.

10. **Səhifə ölçüləri:** üstdən 2.8 sm, altdan 2.8 sm, soldan 2.5 sm və sağdan 2.5 sm olmalıdır. Mətn 11 punto yazı tipi böyüklüyündə, **Palatino Linotype** yazı tipi ilə və tək simvol aralığında yazılmalıdır. Paraqraflar arasında 6 punto yazı tipi aralığında məsafə olmalıdır.
11. Orijinal tədqiqat əsərlərinin tam mətni bir qayda olaraq 15 səhifədən artıq olmamalıdır.
12. Məqalənin nəşrə təqdimi aşağıdakı qaydada aparılır:

- Hər məqallə ən azı iki ekspertə göndərilir.
- Ekspertlərin tövsiyələrini nəzərə almaq üçün məqalə müəllifə göndərilir.
- Məqalə, ekspertlərin tənqidi qeydləri müəllif tərəfindən nəzərə alındıqdan sonra Jurnalın Redaksiya Heyəti tərəfindən çapa təqdim oluna bilər.

YAZIM KURALLARI

1. "Journal of Baku Engineering University- Kimya ve Bioloji" önceler yayımlanmamış orijinal çalışmaları ve yazarın kendi araştırma alanın-da yazılmış derleme makaleleri kabul etmektedir.
2. Makaleler İngilizce kabul edilir.
3. Makaleler Microsoft Word yazı programında, (**journal@beu.edu.az**) adresine gönderilmelidir. Gönderilen makalelerde şunlar dikkate alınmalıdır:

- Makalenin başlığı, yazarın adı, soyadı,
- İş yeri,
- E-posta adresi,
- Özet ve anahtar kelimeler.

4. **Özet** 100-150 kelime arasında olup 9 font büyüklüğünde, makalenin yazıldığı dilde ve yukarıda belirtilen iki dilde olmalıdır. Makalenin her üç dilde yazılmış özeti birbirinin aynı olmalıdır. Anahtar kelimeler uygun özetin sonunda onun yazıldığı dilde verilmekle en az üç sözcükten oluşmalıdır.
5. Makalede UOT ve PACS tipli kodlar gösterilmelidir.
6. Makale şunlardan oluşmalıdır:

- Giriş,
- Araştırma yöntemi
- Araştırma
- Tartışma ve sonuçlar,
- İstinat Edebiyatı Rusça olduğu halde orjinal dili parantez içerisinde göstermekle yalnız Latin alfabesi ile verilmelidir.

7. **Şekil, Resim, Grafik** ve **Tablolar** baskıda düzgün çıkacak nitelikte ve metin içerisinde olmalıdır. Şekil, Resim ve grafiklerin yazıları onların alt kısımda yer almalıdır. Tablolarda ise başlık, tablonun üst kısmında bulunmalıdır.
8. **Kullanılan kaynaklar**, metin dâhilinde köşeli parantez içerisinde numaralandırılmalı, aynı sırayla metin sonunda gösterilmelidir. Aynı kaynaklara tekrar başvurulduğunda sıra muhafaza edilmelidir. Örneğin: [7,seh.15].

Referans verilen her bir kaynağın künyesi tam ve kesin olmalıdır. Referans gösterilen kaynağın türü de eserin türüne (monografi, derslik, ilmî makale vs.) uygun olarak verilmelidir. İlmi makalelere, sempozyum, ve konferanslara müracaat ederken makalenin, bildirinin veya bildiri özetlerinin adı da gösterilmelidir.

Örnekler:

a) ***Makale:*** Demukhamedova S.D., Aliyeva İ.N., Godjayev N.M.. *Spatial and Electronic Structure of Monomerik and Dimeric Conapeetes of Carnosine Üith Zinc,* Journal of Structural Chemistry, Vol.51, No.5, p.824-832, 2010

b) ***Kitap:*** Christie ohn Geankoplis. *Transport Processes and Separation Process Principles.* Fourth Edition, Prentice Hall, p.386-398, 2002

c) ***Kongre:*** Sadychov F.S., Aydın C., Ahmedov A.İ. Appligation of Information-Communication Technologies in Science and education. II International Conference. "*Higher Twist Effects In Photon- Proton Collisions", Bakı, 01-03 Noyabr, 2007, ss 384-391*

Kaynakların büyüklüğü 9 punto olmalıdır.

9. **Sayfa ölçüleri**; üst: 2.8 cm, alt: 2.8 cm, sol: 2.5 cm, sağ: 2.5 cm şeklinde olmalıdır. Metin 11 punto büyüklükte **Palatino Linotype** fontu ile ve tek aralıkta yazılmalıdır. Paragraflar arasında 6 puntoluk yazı mesafesinde olmalıdır.
10. Orijinal araştırma eserlerinin tam metni 15 sayfadan fazla olmamalıdır.
11. Makaleler dergi editör kurulunun kararı ile yayımlanır. Editörler makaleyi düzeltme için yazara geri gönderilebilir.
12. Makalenin yayına sunuşu aşağıdaki şekilde yapılır:

- Her makale en az iki uzmana gönderilir.
- Uzmanların tavsiyelerini dikkate almak için makale yazara gönderilir.
- Makale, uzmanların eleştirel notları yazar tarafından dikkate alındıktan sonra Derginin Yayın Kurulu tarafından yayına sunulabilir.

13. Azerbaycan dışından gönderilen ve yayımlanacak olan makaleler için,(derginin kendilerine gonderilmesi zamani posta karşılığı) 30 ABD Doları veya karşılığı TL, T.C. Ziraat Bankası/Üsküdar-İstanbul 0403 0050 5917 No'lu hesaba yatırılmalı ve makbuzu üniversitemize fakslanmalıdır.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. «Journal of Baku Engineering University» - Химии и биологии публикует оригинальные, научные статьи из области исследования автора и ранее не опубликованные.
2. Статьи принимаются на английском языке.
3. Рукописи должны быть набраны согласно программы **Microsoft Word** и отправлены на электронный адрес **(journal@beu.edu.az)**. Отправляемые статьи должны учитывать следующие правила:

- Название статьи, имя и фамилия авторов
- Место работы
- Электронный адрес
- Аннотация и ключевые слова

4. **Заглавие статьи** пишется для каждой аннотации заглавными буквами, жирными буквами и располагается по центру. Заглавие и аннотации должны быть представлены на трех языках.
5. **Аннотация**, написанная на языке представленной статьи, должна содержать 100-150 слов, набранных шрифтом 9 punto. Кроме того, представляются аннотации на двух других выше указанных языках, перевод которых соответствует содержанию оригинала. Ключевые слова должны быть представлены после каждой аннотации на его языке и содержать не менее 3-х слов.
6. В статье должны быть указаны коды UOT и PACS.
7. Представленные статьи должны содержать:

- Введение
- Метод исследования
- Обсуждение результатов исследования и выводов.
- Если ссылаются на работу на русском языке, тогда оригинальный язык указывается в скобках, а ссылка дается только на латинском алфавите.

8. **Рисунки, картинки, графики и таблицы** должны быть четко выполнены и размещены внутри статьи. Подписи к рисункам размещаются под рисунком, картинкой или графиком. Название таблицы пишется над таблицей.
9. **Ссылки** на источники даются в тексте цифрой в квадратных скобках и располагаются в конце статьи в порядке цитирования в тексте. Если на один и тот же источник ссылаются два и более раз, необходимо указать соответствующую страницу, сохраняя порядковый номер цитирования. Например: [7, стр.15]. Библиографическое описание ссылаемой литературы должно быть проведено с учетом типа источника (монография, учебник, научная статья и др.). При ссылке на научную статью, материалы симпозиума, конференции или других значимых научных мероприятий должны быть указаны название статьи, доклада или тезиса.

Например:

a) ***Статья:*** Demukhamedova S.D., Aliyeva I.N., Godjayev N.M. *Spatial and electronic structure of monomeric and dimeric complexes of carnosine with zinc,* Journal of Structural Chemistry, Vol.51, No.5, p.824-832, 2010

b) ***Книга:*** Christie on Geankoplis. *Transport Processes and Separation Process Principles.* Fourth Edition, Prentice Hall, 2002

c) ***Конференция:*** Sadychov F.S, Fydin C,Ahmedov A.I. Appligation of Information-Communication Nechnologies in Science and education. II International Conference. *"Higher Twist Effects In Photon-Proton Collision",* Bakı,01-03 Noyabr, 2007, ss.384-391

Список цитированной литературы набирается шрифтом 9 punto.

10. **Размеры страницы:** сверху 2.8 см, снизу 2.8 см, слева 2.5 и справа 2.5. Текст печатается шрифтом **Palatino Linotype**, размер шрифта 11 punto, интервал-одинарный. Параграфы должны быть разделены расстоянием, соответствующим интервалу 6 punto.
11. Полный объем оригинальной статьи, как правило, не должен превышать 15 страниц.
12. Представление статьи к печати производится в ниже указанном порядке:

- Каждая статья посылается не менее двум экспертам.
- Статья посылается автору для учета замечаний экспертов.
- Статья, после того, как автор учел замечания экспертов, редакционной коллегией журнала может быть рекомендована к печати.