

ISSN 2521-6317

*Volume 3*  
*Number 1*  
**2019**

# Journal of Baku Engineering University

**CHEMISTRY and  
BIOLOGY**

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

**An International Journal**

<http://journal.beu.edu.az>

**Founder**  
**Havar Mammadov**

**Editor-in-chief**  
*Niftali Qodjayev*

**Co - Editors**  
*Ramil Rzayev*  
*Hasanaga Mayilov*

**Editorial advisory board**

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

**International Advisory board**

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

**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:** [chemistrybiology@beu.edu.az](mailto:chemistrybiology@beu.edu.az), [journal@beu.edu.az](mailto:journal@beu.edu.az)  
**web:** <http://journal.beu.edu.az>  
**facebook:** [Journal Of Baku Engineering University](https://www.facebook.com/JournalOfBakuEngineeringUniversity)

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

2019. Volume 3, Number 1

### CONTENTS

<b>THE RESEARCH OF THE EFFECTS OF SALT AND COMPLEX COMPOUNDS OF NATURAL ORGANIC ACIDS ON THE SEEDS OF THUJA PLANT</b> <i>R.A. Asadova</i>	3
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НОРБОРН-5-ЕН-2- ИЛМЕТИЛАКРИЛАТА</b> <i>М. Д. Ибрагимова, в.с. Кадырлы, ф.с. Керимова, т.а. Ибрагимова, э.з. Махмудова, ф.ю. Юсифзаде</i>	17
<b>STRES ZAMANI YUMŞAQ BUĞDA (<i>T. aestivum</i> L.) NÜMUNƏLƏRİNDƏ KİÇİKMOLEKULLU ANTIÖKSİDANT SİSTEMİN FƏALLIĞI</b> <i>Z.Ş. İbrahimova, G.İ. Həsənova</i>	24
<b>SYNTHESIS OF NEW HYDROXY SUBSTITUTED DIHYDROPYRIMIDINES AND INVESTIGATION OF THEIR ANTIFUNGAL ACTIVITY AGAINST CANDIDA ALBICANS</b> <i>Alakbar Huseynzada</i>	31
<b>1-(2,2-DIBROMOVINYL)-3-NITROBENZENIN KRISTAL QURULUŞU VƏ HIRŞFELD SƏTHİ ANALİZİ</b> <i>Naile Ə. Memmedova</i>	37
<b>SEM AND EDS INVESTIGATION OF C-SI/PS (OR PSCD) WAFERS</b> <i>Kh.M. Ahmedova</i>	44
<b>ELECTRICAL AND PHOTOELECTRICAL PROPERTIES OF Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O FILMS</b> <i>V.J. Mammadova</i>	49
<b>FİZİOLOJİ PARAMETRLƏR ƏSASINDA LOBYA (<i>PHASLOLUS VULGARIS</i> L.) NÜMUNƏLƏRİNİN ABİOTİK STRESLƏRƏ DAVAMLILIĞININ DİAQNOSTİKASI</b> <i>R.T. Mikayılova, G.S. Məcidova, X.Ş. Abışova, F.R. Kərimova, Y.E. Kəlbiyeva</i>	55
<b>SYNTHESIS OF NEW OF BICYCLIC ANALOGUES OF AZASUGARS AND INVESTIGATION OF THEIR BIOLOGICAL ACTIVITY</b> <i>F.N. Axundova</i>	59
<b>SCREENING OF DURUM WHEAT GENOTYPES FOR DROUGHT TOLERANCE BASED ON STRESS TOLERANCE INDICES</b> <i>N.Z. Asadova, E.M. Akhundova, S.Salayeva, R. Guliyev, J. Ojaghi</i>	64
<b>TRİ- VƏ TETRAMETİLENDİBROMİD ƏSASINDA GEMİNİ TIPLİ SƏTHİ-AKTİV MADDƏLƏRİN ALINMASI VƏ XARAKTERİSTİKALARI</b> <i>Seyid Zeynəb F. Həşimzadə</i>	71
<b>INVESTIGATION OF TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF NATURAL FIBER FILLED LDPE MATRIX POLYMER COMPOSITE MATERIALS</b> <i>N. A.Gurbanov, Z.E.Salimov</i>	78

UOT:

## THE RESEARCH OF THE EFFECTS OF SALT AND COMPLEX COMPOUNDS OF NATURAL ORGANIC ACIDS ON THE SEEDS OF THUJA PLANT

R.A. ASADOVA

Institute of Petrochemical Processes, Azerbaijan National Academy of Sciences,  
30 Khojaly Avenue, AZ1025, Baku, Azerbaijan  
*r.asadova88@mail.ru*

### ABSTRACT

Na, K salts of natural petroleum acid with acidic number 270 and complex compounds of triethanolamine, isobutylamine; Na salt of herbal acids, complex compounds of monoethanolamine, diethanolamine and triethanolamine; nitrate and phosphate complex compounds of dialkylamine are synthesized. The aim of the work was to research the effect of thuja plant on the germination of seeds, which stored in the salt and complex compounds of natural oil acid and herbal acids, at the same time in the complex compounds of dialkylamines in laboratory conditions.

**Key words:** Thuja plant (*Thuja occidentalis*), plant height regulators, salt and complex compounds of natural petroleum acids and herbal acids, nitrate and phosphate complexes of dialkylamines.

### TƏBİİ ÜZVİ TURŞULARIN DUZ VƏ KOMPLEKS BİRLƏŞMƏLƏRİNİN TUYA BİTKİSİNİN TOXUMLARINA TƏSİRİNİN TƏDQIQI

#### XÜLASƏ

Turşu ədədi 270 olan təbii neft turşusunun Na, K duzları və trietanolinin, izobutilinin kompleks birləşmələri; bitki mənşəli turşuların Na duzu, monoetanolinin, dietanolinin və trietanolinin kompleks birləşmələri; dialkilaminlərin nitrat və fosfatlı kompleks birləşmələri sintez olunub. Görülən işin məqsədi laboratoriya şəraitində təbii neft turşusunun və bitki mənşəli turşuların duz və kompleks birləşmələrində, eyni zamanda dialkilaminlərin kompleks birləşmələrində saxlanılan tuya bitkisinin toxumlarının cücrəsinə təsirini araşdırmaq olmuşdur.

**Açar sözlər:** tuya bitkisi (*Thuja occidentalis*), bitki boy tənzimləyiciləri, təbii neft və bitki mənşəli turşuların duzları və kompleks birləşmələri, dialkilaminlərin nitrat və fosfatlı kompleksləri.

### ВЛИЯНИЕ СОЛЕЙ И КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ НА СЕМЕНА ТУИ

#### РЕЗЮМЕ

Были синтезированы Na, K соли органических нефтяных кислот с кислотным числом равняющихся 270 и этих кислот триэтанолминовые, изобутиламиновые комплексные соединения; Na соли растительных кислот, моноэтаноламин, диэтаноламин и триэтанолминовые комплексные соединения: фосфатные и азотнокислые комплексы диалкиламинов. Цель работы изучать в лабораторных условиях всхожесть семян туи замоченные в растворах солей нефтяных и растительных кислот, а также диаминовых комплексов.

**Ключевые слова:** растения туя (*Thuja occidentalis*), регуляторы роста растений, соли и комплексные соединения природных нефтяных и растительных кислот, диалкиламиновые комплексы фосфорной и азотной кислоты

## Introduction

Climate conditions play an important role in the plant farm. Agroclimatic resources (heat, humidity, and light) affect the growth and development of plants in sown areas and the formation of productivity. Depending on the type of plant, its fast sprouting and vegetation period depends on the environment (temperature). In the world climate change causes a

decrease in plant productivity. As a result of researches conducted in Azerbaijan, the climate has changed in the last ten years (average temperature rises) [1, 2].

Environmental pollution is a global ecological problem. The cause of atmospheric pollution is divided into two groups, natural and anthropogenic. The natural pollution of the atmosphere is caused by the erosion of volcanoes, erosion of mountain rocks, dust, forest fires, lightning, and the increase in the amount of salts in the sea water. Artificial pollution of the atmosphere is characteristic for urban and industrial areas. In urban and suburban areas, there are many industrial enterprises, vehicles and heating systems that pollute the atmosphere and have a negative impact on the climate.

Today, the main task of plant breeding is to increase the productivity of the plant taking into account the changing ecological environment and at the same time to produce high quality products. Therefore, natural and synthetic rich regulators should be used in plant cultivation [11, 12].

The mechanism of action of biologically active substances is to activate their own phytohormones, which are necessary in a particular stage of plant growth. Due to its physiological effect, plant regulators accelerate the process of germination of the seeds of plants, the height of the germination, the flowering and growth, increasing the resistance to fungal and infectious diseases [13]. At the same time, it increases the tolerance of the environment (drought and cold) and does not have mutagenic effects [3]. Plant growth regulators are substances that stimulate the growth of plants or have inhibitory effects [4].

To store the seeds for a long time reduces the sprout energy of the seed and the percentage of the sprout. By cultivating seeds with plant regulators (physiologically active substances), it is possible to increase sowing qualities [5-6].

Plant height regulators are widely used in forestry, tree breeding in recent decades [7]. In order to stimulate germination of seeds, they are first soaked in solutions of biologically active substances [8]. The duration of seed storage in biological active substances in agricultural plants was widely studied. However, the duration of the seeds of the tree-bushes in biological active substances has not been studied sufficiently [9]. Given these, we decided that, to research the effects of synthesized salts and complex compounds on the seeds of thuja plant.

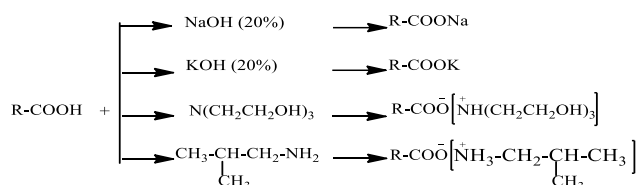
The experiments are dedicated to researching the effects of the seeds of the thuja plant (*Thuja occidentalis*) stored in the solutions of Na and K salts of NPA and triethanolamine (TEA), isobutylamine complexes, Na, K salts of herbal acids, monoethanolamine (MEA), diethanolamine (DEA), triethanolamine (TEA) complexes, as well as phosphate and nitrate complex compounds of dialkylamines in laboratory conditions.

The aim of the study was to investigate the stimulating effect of the synthesized salt and complex compounds on seeds of thuja seeds in different concentrations, determination of thickness, sowing of seeds and measurement of seed lengths.

### **Research Method and Research**

Obtaining the salts and complex compounds of natural petroleum acid (NPA) is carried out according to the following reactions. In order to obtain salts, the NPA is taken from the calculated amount of acidic number 270 in a three-well tube, and a 20% alkaline solution is added to it. The reaction takes place within 2 hours at a temperature of 40-50° C.

Obtaining of complex compounds is carried out in this order. NPA is taken in the calculated amount and amines are added by mixing constantly. The reaction is continued for 2 hours at room temperature.

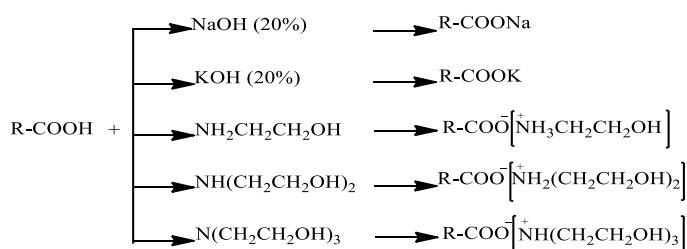
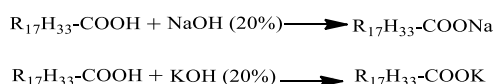


Here, R-COOH- petroleum acids

At the same time, Na salt of oleic acid and the mixture of acids obtained from sunflower oil - sodium, potassium salts, MEA, DEA and TEA complex compounds have been synthesized. For the reaction calculated amount of acids is taken in a three-well tube and 20% alkaline solution is added. The reaction is continued for 2 hours at a temperature of 40-50° C.

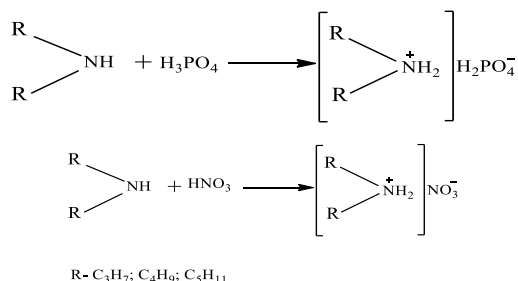
Obtaining of complex compounds calculated amount of acid is taken in the flask and amines are added by mixing constantly, the reaction is continued until completed.

The course of the reaction is as follows:



R-COOH- the mixture of acids obtained from sunflower oil

3. Synthesis of complex compounds of phosphate and nitrate acids with dialkylamines is carried out in the following reaction.



Synthesized salts and complexes have been studied by analyzing the IQ spectra.

### Discussion of research method and its results

*Practice 1* on 11.11.18 was carried out under laboratory conditions at a room temperature of 19-20° C, the solutions at 10<sup>-3</sup>-10<sup>-4</sup> density of Na, K salts of NPA, TEA, isobutylamine complex

compounds, Na salt of oleic acid and Na, K salts of herbal acids and MEA, DEA, TEA complex compounds have been prepared. 15 seeds in Petri cup were soaked in these solutions. The dry and wet mass of the seeds is shown in Table 1. Five seeds of the remaining 15 seeds were planted on the third day. On 17.12.18, the remaining 10 seeds in the solutions in Petri cup were re-massed and 5 of them were planted in the soil. The remaining 5 seeds were kept in Petri cup, massed and subsequently controlled.

**Table 1.** The weight of 15 pieces of dry and wet seeds in the solutions

№	The name of the substances	Concentration %	Dry mass	Wet mass (gr)		The difference in mass after a day
			11.11.18	12.11.18	14.11.18	
1	Soybean Oil Acid+Na salt	0,001	0.350	0.419	0.444	0.069
2	Soybean Oil Acid+K salt	0,001	0.333	0.412	0.440	0.079
3	OA+Na salt	0,001	0.359	0.440	0.452	0.081
4	OA+K salt	0,001	0.350	0.423	0.444	0.094
5	Sunflower Oil Acid +Na salt	0,001	0.342	0.424	0.446	0.073
6	Sunflower Oil Acid +K salt	0,001	0.344	0.404	0.412	0.060
7	Sunflower Oil Acid +Na (y) salt	0,001	0.349	0.430	0.480	0.081
8	Sunflower Oil Acid +K(y) salt	0,001	0.346	0.434	0.460	0.088
9	NPA +isobutylamine comp.	0,0001	0.343	0.414	0.439	0.071
10	NPA +isobutylamine comp.	0,001	0.356	0.428	0.480	0.072
11	Sunflower Oil Acid +TEA comp.	0,0001	0.356	0.430	0.418	0.074
12	Sunflower Oil Acid +TEA comp.	0,001	0.326	0.376	0.413	0.050
13	Sunflower Oil Acid +DEA comp.	0,0001	0.347	0.417	0.447	0.070
14	Sunflower Oil Acid +MEA comp.	0,0001	0.342	0.403	0.429	0.061
15	Sunflower Oil Acid +MEA comp.	0,001	0.350	0.402	0.434	0.052
16	NPA+K salt	0,001	0.345	0.416	0.431	0.071
17	NPA+Na salt	0,001	0.352	0.414	0.426	0.062
18	NPA +TEA comp.	0,001	0.350	0.424	0.441	0.074
19	Control	-	0.321	0.378	0.409	0.057

**Note:** NPA- natural petroleum acid, SOA-soybean oil acid, OA-oleic acid, SOA- sunflower oil acid, MEA-monoethanolamine, DEA- diethanolamine, TEA-triethanolamine

After the seeds were stored for 3 days in the solutions and planted in the soil, the number of seedlings was studied within 28 days. The results obtained are shown in Table 2.

- 3 of the 5 seeds stored in the 0.001% solution of Na salt of Soybean Oil Acid, 4 of the 5 seeds stored in the 0.001% solution of K salt of Soybean Oil Acid germinated.
- 2 of the 5 seeds stored in the 0,001% solution of Na salt of OA and 2 of the 5 seeds stored in the 0.001% solution of K salt of OA.
- 1 of the 5 seeds stored in the 0.001% solution of Na salt of Sunflower Oil Acid, 1 of the 5 seeds stored in the 0.001% solution of K salt of Sunflower Oil Acid germinated, but then did not develop.
- 3 of the 5 seeds stored in the 0.001% solution of Na (y) salt of Sunflower Oil Acid, 3 of the 5 seeds stored in the 0.001% solution of K (y) salt of Sunflower Oil Acid germinated.
- 2 of the 5 seeds stored in the 0,0001% solution of isobutylamine complex compound of NPA, 4 of the 5 seeds stored in the 0.001% solution of isobutylamine complex compound of NPA germinated.



- None of the 5 seeds stored in the 0,0001% solution of TEA complex compound of Sunflower Oil Acid germinated. 2 of the 5 seeds stored in the 0.001% solution of TEA complex compound of Sunflower Oil Acid, 2 of the 5 seeds stored in the 0.0001% solution of DEA complex compound of Sunflower Oil Acid germinated. None of 5 seeds stored in the 0,0001% solution of MEA complex compound of Sunflower Oil Acid germinated. 3 of the 5 seeds stored in the 0,001% solution of MEA complex compound of Sunflower Oil Acid germinated.
- 3 of the 5 seeds stored in the 0,001% solution of K salt of NPA germinated. None of the 5 seeds stored in the 0,001% solution of Na salt of NPA germinated. 1 of the 5 seeds stored in the 0,001% solution of TEA complex compound of NPA germinated, but then did not develop.
- The seeds in the control version are stored in distilled water and then planted in the soil, none of the 5 seeds germinated.

**Table 2.** Number of germinating seeds by days  
(the seeds were stored for 3 days in the solutions and planted in the soil)

№	The name of the substances	Concent-ration %	The number of planted seeds 14.11.18	Number of germinating seeds acc.to days							
				01.01.19	04.01.19	09.01.19	11.01.19	14.01.19	16.01.19	21.01.19	28.01.19
1	Soybean Oil Acid +Na salt	0.001	5	1	3	3	3	3	3	3	3
2	Soybean Oil Acid +K salt	0.001	5	2	3	4	4	4	4	4	4
3	OA +Na salt	0.001	5	1	1	1	1	1	1	1	2
4	OA+K salt	0.001	5	2	2	2	2	2	2	2	2
5	Sunflower Oil Acid +Na salt	0.001	5	1	1	1	1	1	1	1	1
6	Sunflower Oil Acid +K salt	0.001	5	1	1	1	1	1	1	1	-
7	Sunflower Oil Acid +Na (y) salt	0.001	5	3	3	3	3	3	3	3	3
8	Sunflower Oil Acid +K(y)salt	0.001	5	1	2	2	2	2	2	2	3
9	NPA+ isobutylamine comp.	0.0001	5	2	2	2	2	2	2	2	2
10	NPA+ isobutylamine comp.	0.001	5	1	2	4	4	4	4	4	4
11	Sunflower Oil Acid +TEA comp.	0.0001	5	-	-	-	-	-	-	-	-
12	Sunflower Oil Acid +TEA comp.	0.001	5	-	2	2	2	3	3	3	2
13	Sunflower Oil Acid + DEA comp.	0.0001	5	-	-	1	1	2	2	2	2
14	Sunflower Oil Acid +MEA comp.	0.0001	5	-	-	-	-	-	-	-	-
15	Sunflower Oil Acid + MEA comp.	0.001	5	-	1	2	2	2	2	2	3
16	NPA +K salt	0.001	5	-	-	-	-	1	1	1	3
17	NPA +Na salt	0.001	5	-	-	-	-	-	-	-	-
18	NPA+TEA comp.	0.001	5	-	-	-	-	1	1	1	-
19	Control	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-

After the seeds were stored for 5 days in the solutions and planted in the soil, the number of seedlings was studied within 28 days. The results obtained are shown in Table 3.

- 1 of the 5 seeds stored in the 0.001% solution of Na salt of Soybean Oil Acid, 1 of the 5 seeds stored in the 0.001% solution of K salt of Soybean Oil Acid germinated.
- None of the 5 seeds stored in the 0.001% solution of Na salt of OA germinated. 1 of the 5 seeds stored in the 0.001% solution of K salt of OA germinated.

- 2 of the 5 seeds stored in the 0.001% solution of Na salt of Sunflower Oil Acid, 1 of the 5 seeds stored in the 0.001% solution of K salt of Sunflower Oil Acid germinated.
- 1 of the 5 seeds stored in the 0.001% solution of Na (y) salt of Sunflower Oil Acid germinated, none of the 5 seeds stored in the 0.001% solution of K(y) salt of Sunflower Oil Acid germinated.
- 2 of the 5 seeds stored in the 0,0001% solution of isobutylamine complex compound of NPA germinated, 4 of the 5 seeds stored in the 0,001% solution of isobutylamine complex compound of NPA germinated.
- 1 of the 5 seeds stored in the 0,0001% solution of TEA complex compound of Sunflower Oil Acid germinated, none of the 5 seeds stored in the 0,001% solution of TEA complex compound of Sunflower Oil Acid germinated.
- 3 of the 5 seeds stored in the 0,0001% solution of DEA complex compound of Sunflower Oil Acid, 3 of the 5 seeds stored in the 0,0001% solution of MEA complex compound of Sunflower Oil Acid, 2 of the 5 seeds stored in the 0,001% solution of MEA complex compound of Sunflower Oil Acid germinated.
- 2 of the 5 seeds stored in the 0,001% solution of K salt of NPA, 3 of the 5 seeds stored in the 0,001% solution of Na salt of NPA, 2 of the 5 seeds stored in the 0,001% solution of TEA complex compound of NPA germinated.
- The seeds in the control version are stored in distilled water and then planted in the soil, 2 of the 5 seeds germinated.

**Table3.** Number of germinating seeds by days (the seeds were stored for 5 days in the solutions and planted in the soil)

№	The name of the substances	Concentration %	The number of planted seed 16.11.18	Number of germinating seeds acc.to days							
				01.01.19	04.01.19	09.01.19	11.01.19	14.01.19	16.01.19	21.01.19	28.01.19
1	Soybean Oil Acid+Na salt	0.001	5	1	1	1	1	1	1	1	1
2	Soybean Oil Acid+K salt	0.001	5	-	-	-	-	1	1	1	1
3	OA+Na salt	0.001	5	-	-	-	-	-	-	-	-
4	OA+K salt	0.001	5	-	-	-	-	-	1	1	1
5	Sunflower Oil Acid +Na salt	0.001	5	2	2	2	2	2	2	2	2
6	Sunflower Oil Acid +K salt	0.001	5	-	-	-	-	1	1	1	1
7	Sunflower Oil Acid +Na (y) salt	0.001	5	1	1	1	1	1	1	1	1
8	Sunflower Oil Acid +K(y) salt	0.001	5	-	-	-	-	-	-	-	-
9	NPA+ isobutylamine comp.	0.0001	5	2	2	2	2	2	2	2	2
10	NPA+ isobutylamine comp.	0.001	5	2	2	3	4	4	4	4	4
11	Sunflower Oil Acid +TEA comp.	0.0001	5	1	1	1	1	1	1	1	1
12	Sunflower Oil Acid +TEA comp.	0.001	5	-	2	-	-	-	-	-	-
13	Sunflower Oil Acid +DEA komp.	0.0001	5	2	3	3	3	3	3	3	3
14	Sunflower Oil Acid +MEA komp.	0.0001	5	1	1	2	2	3	3	3	3
15	Sunflower Oil Acid +MEA komp.	0.001	5	2	2	2	2	2	2	2	2
16	NPA+K salt	0.001	5	-	1	1	1	1	1	2	2
17	NPA+Na salt	0.001	5	2	2	2	2	2	2	2	3
18	NPA+TEAcomp.	0.001	5	-	1	1	1	1	2	2	2
19	Control	-	5	2	2	2	2	2	2	2	2

As seen from table 2 and 3, when the seeds of thuja are stored in the solution for a long time, the percentage of germination of the seeds decreases.2 of the 5 seeds stored for 3 and 5 days in the 0,0001% solution of isobutylamine complex compound of NPA, 4 of the 5 seeds stored for 3 and 5 days in the 0.001% solution of isobutylamine complex compound of NPA germinated.The experiments have shown that the percentage of germination of the seeds is higher in the 0.001% solution of isobutylamine complex compound of NPA.

The seeds of thuja were stored for 3 and 5 days in the 0.0001 and 0.001% solutions, planted in the soil, the length of the trunks was measured in Table 4 and 5.

**Table 4.** After the seeds were stored for 3 days in the solutions and planted in the soil, the length of the trunks

№	The name of the substances	Concentration %	21.01.19			
			The length of the trunk of each sprout (sm)			
1	Soybean Oil Acid+Na salt	0,001	3	3,5	3,5	
2	Soybean Oil Acid +K salt	0,001	3,2	2	2	3,5
3	OA+Na salt	0,001	1			
4	OA+K salt	0,001	1	3,5		
5	Sunflower Oil Acid +Na salt	0,001	4,2			
6	Sunflower Oil Acid +K salt	0,001	4			
7	Sunflower Oil Acid +Na (y) salt	0,001	3	3,5	3	
8	Sunflower Oil Acid +K(y) salt	0,001	3	3		
9	NPA+ isobutylamine comp.	0,0001	2,5	3,5		
10	NPA+ isobutylamine comp.	0,001	1,2	3	3	4
11	Sunflower Oil Acid +TEA comp.	0,0001	-			
12	Sunflower Oil Acid +TEA comp.	0,001	0,5	3,5	3	
13	Sunflower Oil Acid +DEA comp.	0,0001	2	3		
14	Sunflower Oil Acid +MEA comp.	0,0001	-			
15	Sunflower Oil Acid +MEA comp.	0,001	2	2,2		
16	NPA+K salt	0,001	3			
17	NPA+Na salt	0,001	-			
18	NPA+TEA comp	0,001	2			
19	Control	-	-			

**Table 5.**After the seeds were stored for 5 days in the solutions and planted in the soil, the length of the trunks

№	The name of the substances	Concentration %	21.01.19			
			The length of the trunk of each sprout (sm)			
1	Soybean Oil Acid+Na salt	0,001	3,5			
2	Soybean Oil Acid+K salt	0,001	3			
3	OA+Na salt	0,001	-			
4	OA+K salt	0,001	0,5			
5	Sunflower Oil Acid +Na salt	0,001	2,8	4		
6	Sunflower Oil Acid +K salt	0,001	3			
7	Sunflower Oil Acid +Na (y) salt	0,001	3,2			
8	Sunflower Oil Acid +K(y) salt	0,001	-			
9	NPA+ isobutylamine comp.	0,0001	3	2,8		
10	NPA+ isobutylamine comp.	0,001	2,5	2,5	3	2,8
11	Sunflower Oil Acid +TEA comp.	0,0001	3,8			
12	Sunflower Oil Acid +TEA comp.	0,001	-			
13	Sunflower Oil Acid +DEA comp.	0,0001	3	0,5	3,2	

14	Sunflower Oil Acid +MEA comp.	0,0001	2	3,2	0,5	
15	Sunflower Oil Acid +MEA comp.	0,001	4	4		
16	NPA+K salt	0,001	1,5	1		
17	NPA+Na salt	0,001	4	3,5		
18	NPA+TEA comp.	0,001	3	2,5		
19	Control	-	2	3		

The seeds of thuja were stored for 3 and 5 days in the 0.0001 and 0.001% solutions, planted in the soil, the length of the trunks was measured and the average rate was listed in Table 6 and 7.

**Table 6.** After the seeds were stored for 3 days in the solutions and planted in the soil, the average rate of the length of the trunks

№	The name of the substances	Concentration %	28.01.19 The average rate of the length of the trunk (sm)
1	Soybean Oil Acid+Na salt	0,001	2.8
2	Soybean Oil Acid+K salt	0,001	2.2
3	OA+Na salt	0,001	1.5
4	OA +K salt	0,001	1.8
5	Sunflower Oil Acid +Na salt	0,001	2
6	Sunflower Oil Acid +K salt	0,001	-
7	Sunflower Oil Acid +Na (y) salt	0,001	3
8	Sunflower Oil Acid +K(y) salt	0,001	1.7
9	NPA+ isobutylamine comp.	0,0001	3.0
10	NPA+ isobutylamine comp.	0,001	4
11	Sunflower Oil Acid +TEA comp.	0,0001	-
12	Sunflower Oil Acid +TEA comp.	0,001	3.5
13	Sunflower Oil Acid +DEA comp.	0,0001	2.8
14	Sunflower Oil Acid +MEA comp.	0,0001	-
15	Sunflower Oil Acid +MEA comp.	0,001	2.3
16	NPA+K salt	0,001	3
17	NPA+Na salt	0,001	-
18	NPA+TEA comp.	0,001	-
19	Control	-	-

Table 6 shows that, after the seeds were stored for 3 days in the 0.001% solutions, the medium length of the trunk of the seeds is longer than stored in the 0,0001% solutions of isobutylamine complex of NPA, also stored in other solvents.

**Table 7.** After the seeds were stored for 5 days in the solutions and planted in the soil, the average rate of the length of the trunks

№	The name of the substances	Concentration %	28.01.19 The average rate of the length of the trunk(sm)
1	Soybean Oil Acid+Na salt	0,001	3
2	Soybean Oil Acid+K salt	0,001	3
3	OA+Na salt	0,001	-
4	OA+K salt	0,001	3
5	Sunflower Oil Acid +Na salt	0,001	3.5
6	Sunflower Oil Acid +K salt	0,001	5.5
7	Sunflower Oil Acid +Na (y) salt	0,001	4

8	Sunflower Oil Acid +K(y) salt	0,001	-
9	NPA+ isobutylamine comp.	0,0001	3.3
10	NPA+ isobutylamine comp.	0,001	3
11	Sunflower Oil Acid +TEA comp.	0,0001	4
12	Sunflower Oil Acid +TEA comp.	0,001	-
13	Sunflower Oil Acid +DEA comp.	0,0001	2.2
14	Sunflower Oil Acid +MEA comp.	0,0001	2.1
15	Sunflower Oil Acid +MEA comp.	0,001	4
16	NPA+K salt	0,001	2
17	NPA+Na salt	0,001	2.5
18	NPA+TEA comp.	0,001	3.
19	Control	-	2.5

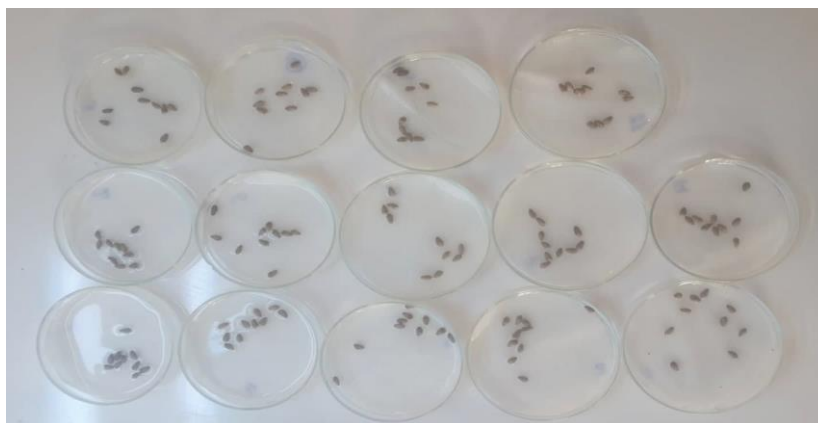
Table 7 shows that, after the seeds were stored for 5 days in the 0.001% solutions, the medium length of the trunk of the seeds is approximately the same in the 0,0001% solutions of isobutylamine complex of NPA.

**Table 8.** The number of the sprout of the seeds stored in Petri cup

№	The name of the substances	Concentration %	The number of the sprout of the seeds stored in Petri cup
1	Soybean Oil Acid+Na salt	0,001	2
2	Soybean Oil Acid+K salt	0,001	4
3	OA+Na salt	0,001	5
4	OA+K salt	0,001	4
5	Sunflower Oil Acid +Na salt	0,001	2
6	Sunflower Oil Acid +K salt	0,001	3
7	Sunflower Oil Acid +Na (y) salt	0,001	2
8	Sunflower Oil Acid +K(y) salt	0,001	3
9	NPA+ isobutylamine comp.	0,0001	1
10	NPA+ isobutylamine comp.	0,001	-
11	Sunflower Oil Acid +TEA comp.	0,0001	2
12	Sunflower Oil Acid +TEA comp.	0,001	-
13	Sunflower Oil Acid +DEA komp.	0,0001	1
14	Sunflower Oil Acid +MEA komp.	0,0001	4
15	Sunflower Oil Acid +MEA komp.	0,001	3
16	NPA+K salt	0,001	3
17	NPA+Na salt	0,001	3
18	NPA+TEA comp.	0,001	2
19	Control	-	2

Table 8 shows that, when the seeds are stored in the solutions for a long time, solutions do not have a good effect on the development of the seeds and show the inhibitory effect [5-6].

Practice 2 - practice was repeated again on 07.02.2019 in laboratory conditions (room temperature 19-22°C). The 10 seeds in each Petri cup were stored – in the solutions of 0.01% and 0.001% of isobutylamine complex compounds of NPA, nitrate and phosphate complex compounds of dialkylamines, sodium salts and sodium salts of Soybean Oil Acid, OA, Sunflower Oil Acid, NPA and as a control option kept in distilled water for 24 hours (picture 1). 10 ml solution was added to every Petri cup. 24 hours later, thuja seeds were planted in the soil.

**Picture 1.** Thuja seeds soaked in the solutions in Petri cup

In practice 2, the mass of the seeds of thuja was measured dry and stored after 24 hours in the solutions, the number of germinating seeds was determined and the results were noted in Table 9.

**Table 9.** After the seeds were stored for 24 hours in the solutions, the mass of the seeds and the number of sprouts

№	The name of the substances	Concentration %	Number of seeds	Dry mass of seeds	Mass of seed after 24 hours (08.02.2019)	Number of sprouts					
						22.02.19	24.02.19	25.02.19	26.02.19	28.02.19	04.03.19
1	NPA+ isobutylamine comp.	0,001	10	0.258	0.323	2	4	4	5	5	5
2	NPA+ isobutylamine comp.	0,01	10	0.257	0.308	1	7	7	7	7	7
3	NPA+Na salt	0,001	10	0.256	0.327	3	5	5	5	5	5
4	Soybean Oil Acid+Na salt	0,001	10	0.257	0.316	1	4	4	4	4	4
5	OA+Na salt	0,001	10	0.253	0.312	-	2	3	4	5	5
6	Sunflower Oil Acid +Na salt	0,001	10	0.240	0.304	1	5	5	5	5	5
7	Dipentylamine nitrate comp.	0,001	10	0.253	0.310	1	4	6	6	6	5
8	Diisopropylamine nitrate comp.	0,001	10	0.255	0.310	-	4	4	4	4	4
9	Dibutylamine nitrate comp.	0,001	10	0.254	0.319	3	5	5	5	5	5
10	Dipentylamine phosphate comp.	0,001	10	0.251	0.317	-	3	3	3	4	4
11	Diisopropylamine phosphate comp.	0,001	10	0.250	0.331	2	4	4	4	4	4
12	Dibutylamine phosphate comp.	0,001	10	0.258	0.311	1	4	5	5	5	6
13	Control	0,001	10	0.24	0.311	2	4	4	4	4	4

Table 9 shows that, the number of sprouts of the seeds stored in isobutylamine complex of NPA is higher than other solutions and control variants. The average length of the trunk of the sprouts of thuja seeds were measured after 18 days the seeds were planted in the soil and are listed in Table 10.

**Table 10.** After stored for 24 hours and planted in the soil, the average length of the trunk of the sprouts of thuja

№	The name of the substances	Concentration %	The average length of the trunk(sm)			
			26.02.19	28.02.19	04.03.19	11.03.19
1	NPA+ isobutylamine comp.	0,001	2.8	4.1	4.7	5.1
2	NPA+ isobutylamine comp.	0,01	3.2	4.7	5.2	5.7
3	NPA+Na salt	0,001	3.2	4.2	5.2	5.3
4	Soybean Oil Acid+Na salt	0,001	3.5	4.2	5.2	5.5
5	OA+Na salt	0,001	0.9	2.2	3.9	4.6

6	Sunflower Oil Acid +Na salt	0,001	3.4	4.2	5.6	5.8
7	Dipentylamine nitrate comp.	0,001	3.0	4.7	5.7	5.6
8	Diisopropylamine nitrate comp.	0,001	1.6	4.5	5.2	5.5
9	Dibutylamine nitrate comp.	0,001	4.2	4.2	5.4	5.8
10	Dipentylamine phosphate comp.	0,001	2.7	3.2	5.5	5.8
11	Diisopropylamine phosphate comp.	0,001	4.0	4.8	5.3	5.5
12	Dibutylamine phosphate comp.	0,001	3.0	4.1	4.8	4.9
13	Control	0,001	2.2	4.0	4.8	5.2

Table 10 shows that:

- After seeding 10 seeds stored for 24 hours in the 0.001% solution of isobutylamine complex of NPA, 5 seeds are sprouted and the average length of the trunk of the seedlings is about 5.1 cm.
- After seeding 10 seeds stored for 24 hours in the 0.01% solution of isobutylamine complex of NPA, 7 seeds are sprouted and the average length of the trunk of the seedlings is about 5.7 cm.
- After seeding 10 seeds stored for 24 hours in the 0.001% solution of Na salt of NPA, 5 seeds are sprouted and the average length of the trunk of the seedlings is about 5.3 cm.
- After seeding 10 seeds stored for 24 hours in the 0.001% solution of Na salt of Soybean Oil Acid, 4 seeds are sprouted and the average length of the trunk of the seedlings is about 5.5 cm.
- After seeding 10 seeds stored for 24 hours in the 0.001% solution of Na salt of OA, 5 seeds are sprouted and the average length of the trunk of the seedlings is about 4.6 cm.
- After seeding 10 seeds stored for 24 hours in the 0.001% solution of Na salt of Sunflower Oil Acid, 5 seeds are sprouted and the average length of the trunk of the seedlings is about 5.8 cm.
- After seeding 10 seeds stored for 24 hours in the 0.001% solution of nitrate complex of Dipentylamine, 5 seeds are sprouted and the average length of the trunk of the seedlings is about 5.6 cm.
- After seeding 10 seeds stored for 24 hours in the 0.001% solution of nitrate complex of Diisopropylamine, 4 seeds are sprouted and the average length of the trunk of the seedlings is about 5.5 cm.
- After seeding 10 seeds stored for 24 hours in the 0.001% solution of nitrate complex of Dibutylamine, 5 seeds are sprouted and the average length of the trunk of the seedlings is about 5.8 cm.
- After seeding 10 seeds stored for 24 hours in the 0.001% solution of phosphate complex of Dipentylamine, 4 seeds are sprouted and the average length of the trunk of the seedlings is about 5.8 cm.
- After seeding 10 seeds stored for 24 hours in the 0.001% solution of phosphate complex of Diisopropylamine, 4 seeds are sprouted and the average length of the trunk of the seedlings is about 5.5 cm.
- After seeding 10 seeds stored for 24 hours in the 0.001% solution of phosphate complex of Dibutylamine, 6 seeds are sprouted and the average length of the trunk of the seedlings is about 4.9 cm.

- After seeding 10 seeds in the control option, 4 seeds are sprouted and the average length of the trunk of the seedlings is about 5.2 cm.

Picture2. After seeding thuja seeds stored for 24 hours (10 seeds)



The experiment started on 07.02.2019 in the laboratory condition, on 13.06.19 re-observations were made in the seedlings, and the number and length of the seedlings were measured and noted in Table 11.

Table 11. After stored 24 hours and planted in the soil, the length of the trunks of the sprouts of thuja

№	The name of the substances	Concentration %	The length of the trunks of the sprouts of thuja (cm) 13.06.19					
			4	5	5			
1	NPA+isobutylamine comp.	0,001	4	5	5			
2	NPA+isobutylamine comp.	0,01	5	5	7.2	6.8	8.6	7.8
3	NPA+Na salt	0,001	6	6	8			
4	Soybean Oil Acid +Na salt	0,001	6					
5	OA+Na salt	0,001	5.6	7	3.5	5.8		
6	Sunflower Oil Acid+Na salt	0,001	7.2	5.6	6.4	8.2		
7	Dipentylamine nitrate comp.	0,001	5.6	5.8	6.6	7.2		
8	Diisopropylamine nitrate comp.	0,001	7.2	5.4				
9	Dibutylamine nitrate comp.	0,001	6	8.2	7.2	8		
10	Dipentylamine phosphate comp.	0,001	7.4	7.8	7.2	6.5		
11	Diisopropylamine phosphate comp.	0,001	5	6.5	7.6			
12	Dibutylamine phosphate comp.	0,001	6	6	6.6			
13	Control	-	5.6	7.4				

Şakil 3. After stored 24 hours and planted the sprouts of thuja in the soil (1 control, 2 The solutions of isobutylamine comp. of NPA)





As a result of the use of the organic complex solution in the picture, it seems that the root and hull system is more advanced than the control option.

Result 1:

It is clear from the experience that, the seeds stored for 3 days in the solution are better than the seeds that stored for 5 days in the solution. The seeds stored in the 0.001% solution of the isobutylamine complex of NPA were faster than 0.0001% of isobutylamine complex of NPA and the control variants, while 4 seeds of 5 seeds were developed.

Result 2:

Studies show that, isobutylamine complex compound of NPA solutions affect the seeds of the thuja plant, accelerate their germination and increase the germination percentage. 0.001% solution of isobutylamine complex compound of NPA stored 24 hours, stimulates the seeds of the thuja plant and causes intensive development of the root and hull systems of plants. Experience shows that isobutylamine complex compound of NPA has a stimulating effect on the seeds of thuja plant. The results show that, the number of seedlings and development of the seeds stored in the 24-hour solution is better than the seeds stored for 3 and 5 days in the solution.

Result 3:

Studies show that, the complex compounds of the oil-based acid by influencing the seeds of the thuja plant in a certain thickness, accelerating their germination and increasing the germination percentage. The use of these solutions leads to the intensive development of the root and hull systems of plants. The results show that, isobutylamine complex compounds of NPA have a stronger stimulus for plants.

REFERENCES

1. Гадиев Ю.Д., Ахмедова Г.Б. *Некоторые закономерности сезонных и многолетних колебаний температуры воздуха в Азербайджане, Изв. АН Азербайджана. Серия наук о Земле, № 3-6, 1992*
2. Сафаров С.Г. *Современная тенденция изменения температуры воздуха и атмосферных осадков в Азербайджане.* – Баку, 2000
3. Прусакова Л.Д., Малеванная Н.Н., Белопухов С.Л., Вакуленко В.В. *Регуляторы роста растений с антистрессовыми и иммунопротекторными свойствами, Агрехимия, № 11, с.76–86, 2005*
4. Острошенко В.В., Острошенко Л.Ю., Ключников Д.А., Острошенко В.Ю., Чекушкина Т.Н. *Влияние стимуляторов роста на энергию прорастания и лабораторную всхожесть семян сосны обыкновенной (Pinus Silvestris L.), Известия Самарского научного центра Российской академии наук, том 17, №6, с.242-247, 2015*
5. Вакуленко В.В. *Регуляторы роста, Защита и карантин растений, № 1, с.24-46, 2004*
6. Пентелькина Н.В. *Экологически чистые технологии на основе использования стимуляторов роста, Экология, наука, образование, воспитание: сб. науч. тр. – Брянск, Вып. 3, с.69-71, 2002*
7. Острошенко В.В., Острошенко Л.Ю., Острошенко В.Ю. *Эффективность применения стимуляторов роста при выращивании лиственницы Каяндера (Larix cajanderi Mayr.), Актуальные проблемы лесного комплекса. Сборник научных трудов по итогам международной научно-практической конференции. Выпуск 37. – Брянск: БГИТА, с. 57-62, 2013*
8. Ковылина О.П., Ковылин Н.В., Кеня Е.С. и др. *Изучение влияния регуляторов роста на прорастание семян лиственницы сибирской, Актуальные проблемы лесного комплекса. Сборник научных трудов по итогам международной научно-технической конференции. Выпуск 38. –Брянск: БГИТА, с.93-97, 2014*
9. Чилимов, А.И. *Проблемы использования стимуляторов роста в лесном хозяйстве, Лесн. хоз-во, № 6, с.11-12, 1995*
10. Малеванная Н.Н. *Регуляторы роста растений в сельскохозяйственном производстве, Плодородие, № 1, с.29, 2001*

11. Фаттахов С.Г., Резник В.С. Сборник материалов Всероссийского семинарасовещания «Состояние исследований и перспективы применения регулятора роста растений нового поколения «мелафен» в сельском хозяйстве и биотехнологии». *“Мелафен – перспективный регулятор роста растений для сельского хозяйства и биотехнологии”* Казань, 2007, сс. 3–12
12. Попова Н.Я. *Мивал – экологически чистый высокоэффективный регулятор роста для лесных питомников*, Науч. тр. МЛТИ, № 286. с.75-79, 1987
13. Kostin V. I., Isachev V. A., Kostin O. V. *Elementy mineralnogo pitaniya i rostregulatory v ontogeneze selskokhozyaystvennykh kultur [Elements of mineral nutrition and rostregulatory in the ontogeny of agricultural crops]*. Kolos Publ., Moscow, 2006

УДК 541.64:547.538.141

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НОРБОРН-5-ЕН-2- ИЛМЕТИЛАКРИЛАТА

М. Д. ИБРАГИМОВА, В.С. КАДЫРЛЫ, Ф.С. КЕРИМОВА, Т.А. ИБРАГИМОВА,  
Э.Г. МАХМУДОВА, Ф.Ю. ЮСИФЗАДЕ

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

г. Баку, Az 1025, пр. Ходжалы 30

fax\_8181@mail.ru

### РЕЗЮМЕ

Исследована реакция полимеризации норборн-5-ен-2-илметилакрилата в среде органического растворителя- толуола и ионно-жидкостного состава N-метилпирролидонацетата в присутствии радикальных инициаторов- бензоилпероксида, третбутилпероксида, динитрилизобисизомасляной кислоты, аммонийперсульфата и металлоорганических систем- бис[N-(2-метилпиперидин-4-метил)фенолят] цирконий дихлорида с участием в качестве сокатализатора Et<sub>3</sub>Al. Изучены влияния различных факторов, в частности массового соотношения мономера к растворителю, природы и количества инициатора, температуры и продолжительности реакции на процесс полимеризации. Установлено, что полимеризация указанного мономера в исследуемых условиях протекает с участием обеих кратных связей мономера с образованием гель полимера пространственной структуры.

Структура полученного полимера исследована ИК- спектральным анализом. В ИК- спектре образца полимера отсутствует полоса поглощения относящиеся к кратной связи акрилового фрагмента и норборнилового цикла. Деривотографическим анализом выявлено, что полинорборнилметилакрилат, синтезированный в различных условиях имеет достаточно высокую термическую стабильность. Определенная температура разложения полимера соответствует ~600°C.

**Ключевые слова:** норборнен, метилакрилат, норборн-5-ен-2-илметилакрилат, полимеризация, инициаторы, ионная жидкость.

### NORBORN-5-EN-2-METİL AKRİLATIN RADİKAL POLİMERLƏŞMƏ REAKSİYASININ TƏDQIQI XÜLASƏ

Norboren-5-ene-2-metilakrilatın polimerləşmə reaksiyası üzvi həlledici toluol və ion-maye tərkibli N-metilpirrolidon asetat mühitində, müxtəlif radikal initsiatorların-benzoilperoxid, üçlübutilperoksid, dinitrilazobisizoyağ turşusu, ammonium persulfat və üzvi metal sistemi olan sirkonium dioxlorid bis [N-(2-metilpiperidin-4-metil) fenolyat], iştirakında, sokatalizator kimi Et<sub>3</sub>Al-dən istifadə olunmaqla tədqiq olunmuşdur. Polimerləşmə prosesinə müxtəlif amillərin: monomerin həllediciyə kütlə nisbəti, inisiatorun təbiəti və miqdarı, reaksiyanın temperaturu və müddətin təsirləri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, göstərilən monomerin tədqiq olunan şəraitdə polimerləşmə prosesi monomer molekulunun tərkibində olan hər iki ikiqat rabitənin iştirakı ilə gedərək, fəza quruluşlu hel polimer alınır.

Alınan polimerin quruluşu İQ spektral analiz üsulu ilə tədqiq edilmişdir. Polimer nümunəsinin İQ- spektrində norbornil halqasına və akril fraqmentinə məxsus ikiqat rabitələrə rast gəlinməmişdir. Derivotoqrafik üsulla müxtəlif şəraitlərdə sintez olunan polynorbörnilmetilakrilatın olduqca yüksək termiki sabitliyə malik olduğu müəyyən olunmuşdur. Təyin edilmiş polimerin parçalanma temperaturu ~ 600° C-yə uyğundur.

**Açar sözləri:** norboren, metil akrilat, norborn-5-en-2-ilmetil akrilat, polimerləşmə, inisiator, ion mayesi.

### INVESTIGATION OF REACTIONS OF RADICAL POLYMERIZATION OF NORBORN-5-EN-2-METHYL ACRYLATE

#### SUMMARY

The polymerization reaction of norborn-5-en-2-methyl acrylate in the presence of radical initiators: benzoyl peroxide, tert-butyl peroxide, dinitrile-izo-butyric acid, ammonium persulfate and organometallic bis [N-(2-methylpiperidine-4-methyl) phenolate zirconium dioxloride in the presence cocatalyst Et<sub>3</sub>Al in organic solvent-toluene and ion-liquid composition of N-methylpyrrolidone acetate has been studied. The effects of various factors, in

particular, the mass ratio of monomer to solvent, the nature and amount of initiator, temperature and duration on the polymerization process of norbornenylmethyl acrylate have been studied. It was established that the process of polymerization of the specified monomer under the conditions studied proceeds with the participation of both double bonds of the monomer with the formation of a polymer gel of a spatial structure. The structure of the obtained polymer has been studied by IR spectral analysis. In the IR spectrum of a polymer sample, there is no absorption band related to the double bond of the acrylic fragment and the norbornyl cycle. Derivographic analysis revealed that polynorbornylmethylacrylate synthesized under various conditions has a rather high thermal stability. The decomposition temperature of the polymer was determined to be  $\sim 600^\circ\text{C}$ .

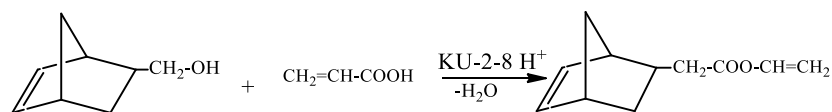
**Key word:** norbornen, methyl acrylate, norborn-5-en-2-methyl acrylate, polymerization, initiators, ionic liquids.

**Введение:** Синтез новых мономеров и полимерных материалов, разработка эффективных методов их получения является одной из центральной и динамично развивающейся проблемой полимерной химии. Наиболее удобной моделью для изучения полимеризации являются акриловые мономеры, в частности акриловые производные бицикло [2.2.1]гепт-2-ена (норборнен). Интерес к акриловым мономерам обусловлен тем, что они являются активными мономерами, способными полимеризоваться по различным механизмам. Полимеры на их основе, характеризующиеся высокой прозрачностью, бесцветностью или легкой окрашиваемостью, хорошей растворимостью нашли широкое практическое применение для создания самых различных материалов [ 1-3].

Управлять комплексом свойств полимеров, получаемых на основе акриловых производных норборнена этих мономеров можно двумя путями: выбором условий полимеризации, обеспечивающий одну из возможных схем полимеризации (метатезисной или аддитивной), чем и обеспечивается синтез полимера той или иной структуры основной цепи, и изменением структуры мономера, в частности природы заместителя в мономерном звене.

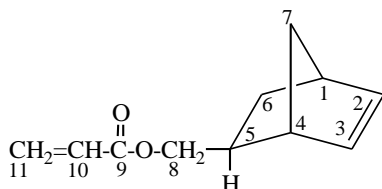
## Обсуждения и результаты

В данной статье изложены результаты исследований полифункционального мономера норборненилметилакрилата по радикальному механизму. Указанный мономер синтезирован этерификацией норборн-5-ен-2-метанола акриловой кислотой по нижеприведенной схеме [ 4]:



В исследуемой реакции этерификации в качестве катализатора использована ионообменная смола катионит марки КУ-2-8  $\text{H}^+$  формы (химический реактив, выпускаемый Горьковской конторой химических реактивов по ГОСТ 13505-68) и нафталинсульфокислота. Активацию катализатора в  $\text{H}^+$  форму осуществляли обработкой его концентрированной соляной кислотой в течение 24 ч согласно методике [ 5]. Установлено, что в присутствии указанных катализаторов в количестве 2.5% от массы исходного сырья наблюдается высокая активность и выход норборненилметилакрилата при температуре  $78\text{-}82^\circ\text{C}$  и времени реакции 3 часа составляет 92.4% и 93.1% масс соответственно. Преимущество применения катионита КУ-2-8 определяется тем, что по окончании реакции катализатор не теряет активность и его можно использовать в процессах многократно.

Структура синтезированного норборн-5-ен-экзо-2-илметилакрилата доказана ИК- и ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  анализом. В ИК-спектре эфира проявляются интенсивные полосы поглощения в области  $980\text{ см}^{-1}$ , свидетельствующие о стерическом экзо-изомере. Полосы поглощения в области  $1730$  и  $1180\text{-}1300\text{ см}^{-1}$  свидетельствуют о наличии в молекуле сложноэфирной группы,  $1380\text{ см}^{-1}$  метильной,  $810, 890$  а также  $1640\text{ см}^{-1}$  винильной и двойной связи в цикле.



$\text{H}^{10}$ -6.25,  $\text{H}^{11}$ -6.92,  $\text{H}^5$ -5.87,  $\text{H}^6$ -5.75,  $\text{H}^2$ -4.2,  $\text{H}^8$ -3.18,  $\text{H}^1$ -2.26,  $\text{H}^4$ -2.15,  $\text{H}^3$ -1.60,  $\text{H}^7$ -1.28.  
 $\text{C}^9$ -182.0,  $\text{C}^{10}$ -137.0,  $\text{C}^{11}$ -135.1,  $\text{C}^5$ -134.0,  $\text{C}^6$ -129.1,  $\text{C}^8$ -64.8,  $\text{C}^2$ -46.7,  $\text{C}^3$ -41.1,  $\text{C}^4$ -39.7,  $\text{C}^1$ -35.5,  $\text{C}^7$ -26.1.

$T_{\text{кип}}$   $108\text{-}109^\circ\text{C}$  /10 мм рт.ст.,  $d_4^{20}$  1.0118,  $n_D^{20}$  1.4880, Найдено, % С 74.0 Н 7.70 Вычислено, % С 74.15, Н 7.86. Растворяется в уайт спирте, метилэтилкетоне, не растворяется в гексане.

Процесс радикальной полимеризации норборн-5-ен-экзо-2-илметилакрилата исследована в массе и в растворе, с использованием в качестве реакционной среды реагентов различной природы: толуола и ионной жидкости-N-метилпирролидонацетата, синтезированного взаимодействием уксусной кислоты с N-метилпирролидоном [ 6 ]. В качестве инициатора использована динитрилизомасляная кислота (ДИНИЗ), бензоилпероксид (БП), третбутилпероксид (ТБП) и аммонийперсульфат. При использовании в качестве инициатора аммонийперсульфата процесс полимеризации осуществлен с использованием в качестве реакционной среды воды. Изучено влияние различных факторов – количества и природы радикального инициатора, температуры реакции, времени полимеризации, а также концентрации раствора на процесс полимеризации.

Полимеризация норборн-5-ен-экзо-2-илметилакрилата в присутствии радикального инициатора третбутилпероксида осуществлена при массовом соотношении мономер:растворитель 1:1-2.3, температуре  $130^\circ\text{C}$  и количестве инициатора 0.1 % масс. в расчете на мономер в течение 5 часов. Установлено, что с увеличением концентрации раствора в исследуемых условиях полимеризации наблюдается повышение выхода полимера и при массовом соотношении мономер:растворитель равном 1:2.3 (30% раствор) выход полинорборнилметилакрилата составляет 78%, а при соотношении мономер: растворитель, равном 1:1 (50% раствора) - 86%. С увеличением концентрации инициатора также наблюдается увеличение выхода полимера и при количестве инициатора третбутилпероксида 0.2% в расчете на мономер, равном массовом соотношении мономер:растворитель и времени полимеризации 5ч выход полимера составляет 90% масс против- 86% масс при концентрации инициатора -0.1% масс (табл. 1)

Таблица 1. Влияние различных факторов на полимеризацию норборн-5-ен-экзо-2-илметилакрилата.

№ опытов	Массовое соотношение мономер: растворитель:	Инициатор	Количество инициатора %	$\tau$ , час	$T$ , $^\circ\text{C}$	Выход полимера, %
1	1:1	ТБП	0.1	5.0	130	86
2	1:1	ТБП	0.2	5.0	130	90
3	1:2.3	ТБП	0.1	5.0	130	78
4	1:1	ДИНИЗ	0.1	5.0	80	72
5	1:1	ДИНИЗ	0.2	5.0	80	82

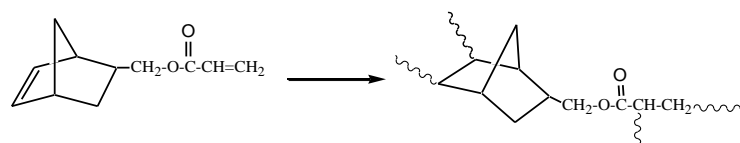
6	1:2:3	ДИНИЗ	0.2	5.0	80	68
7	1:1	ТБП+ КАТЕМПО	0.2 0.1	5.0	80	50
8	1:1	АМПС	0.2	5.0	80	65
9	1:1	БП	0.2	5.0	80	56

При использовании в качестве инициатора динитрилазобис-изомасляной кислоты полимеризация была проведена при температуре 80 °С и при продолжительности полимеризации 1 час наблюдалось увеличение вязкости реакционной массы. Дальнейшее увеличение продолжительности реакции приводит к значительному изменению вязкости и при полимеризации в течение 5ч, равном массовом соотношении мономера к растворителю и концентрации инициатора 0.1 % и 0.2 % выход полимера составляет 72% и 82.0% масс соответственно. В случае проведения полимеризации с использованием в качестве инициатора аммонийперсульфата выход полимера в аналогичных условиях, при равном массовом соотношении мономера и растворителя составляет - 65%. Полученный полимер имел желтоватый оттенок. Процесс полимеризации норборнилметилакрилата исследован и с использованием в качестве реакционной среды - ионной жидкости N-метилпирролидо-нацетата, взамен легко летучего органического растворителя, толуола. Повышенное внимание к ионным жидкостям обусловлено рядом специфических свойств, присущее им, в частности нелетучесть, негорючесть, низкое давление насыщенных паров, что делает их полноправными участниками "зеленой химии". Помимо того, хорошая растворяющая способность по отношению к различным соединениям, включая полимеры и высокая каталитическая активность, обеспечивающая повышенную селективность и высокий выход целевого продукта вызывает интерес к применению их в процессах полимеризации [7, 8].

Процесс полимеризации в ионной жидкостной среде осуществлен при массовом соотношении мономера к растворителю 1:1, в присутствии инициатора ДИНИЗ, температуре 80°С. Выход полимера в указанных условиях составлял 68% масс. Однако необходимо отметить, что при осуществлении процесса полимеризации норборн-5-ен-2-илметилакрилата в ионно-жидкостной среде также наблюдается образование гелеобразного полимера как и при полимеризации в среде толуола. Полученный полимер нерастворим в ароматических углеводородах, спиртах и кетонах.

С целью синтеза растворимого полимера регулируемой молекулярной массы процесс полимеризации норборн-5-ен-экзо-2-илметилакрилата осуществлен с участием регулятора роста цепи, в качестве которого нами использован стабильный свободный радикал- 4-карбоксамин 2,2,5,5-тетраметил пирролидон 1-оксил (КАТЕМПО).

С участием указанного стабильного свободного радикала процесс осуществлен при равном массовом соотношении мономера и растворителя, концентрации инициатора-ТБП, равной 0.2% масс и количестве регулятора роста цепи 0.1% в расчете на мономер. Однако, полинорборнилметилакрилат, полученный в указанных условиях с выходом 50% при продолжительности реакции полимеризации 5 ч также не растворяется в выше указанных органических растворителях. Полученные результаты говорят об участии обеих функциональных групп мономера, в частности, кратных связей в реакции полимеризации, приводящей к получению гелеобразного продукта- полимера пространственной структуры:



Процесс полимеризации указанного мономера исследован и при участии металлоорганических каталитических систем- бис[N-(2-метилпиперидил-4-метил)фенолят]цирконий дихлорида. В качестве сокатализатора использовали- $\text{Et}_3\text{Al}$ . Полимеризацию осуществляли в среде пара-ксилола, при комнатной температуре ( $25^\circ\text{C}$ ), а также при температуре  $90^\circ\text{C}$  и продолжительности реакции 5 часов. По истечению указанного времени полимеризации получена однородная текучая масса, из которой растворитель-пара-ксилол удален методом дистилляции под вакуумом и определен выход полимера, который составлял 90%. Установлено, что после удаления растворителя и непрореагировавшей части мономера вакуумной отгонкой из реакционной массы без нагрева, в тонком слое полученный полимер, полинорборнилметилметакрилат, также характеризуется пространственной структурой (табл. 2).

Таблица 2. Результаты опытов полимеризации норборненилметилакрилата с участием металлоорганических каталитических систем.

Мономер, г	Реагенты взятые для полимеризации			Условия полимеризации		
	Параксилол, мл	Катализатор, %	Сокатализатор, $\text{Et}_3\text{Al}$ %	T, $^\circ\text{C}$	$\tau$ , время	Выход полимера, %
5,0	50,0	0,1	0,3	90	5,0	90,0
3,0	30,0	0,1	0,3	25	5,0	89,0
3,0	30,0	0,1	0,3	20	5,0	98,8

Полученные результаты образцов полимера подтверждены ИК спектральным анализом на ИК Фурье спектрометре Specord M-80 (Германия).

ИК спектр продукта полимеризации норборненилметилакрилата после удаления непрореагировавшей части мономера промывкой в Сокслете гексаном приведен на рис 1.

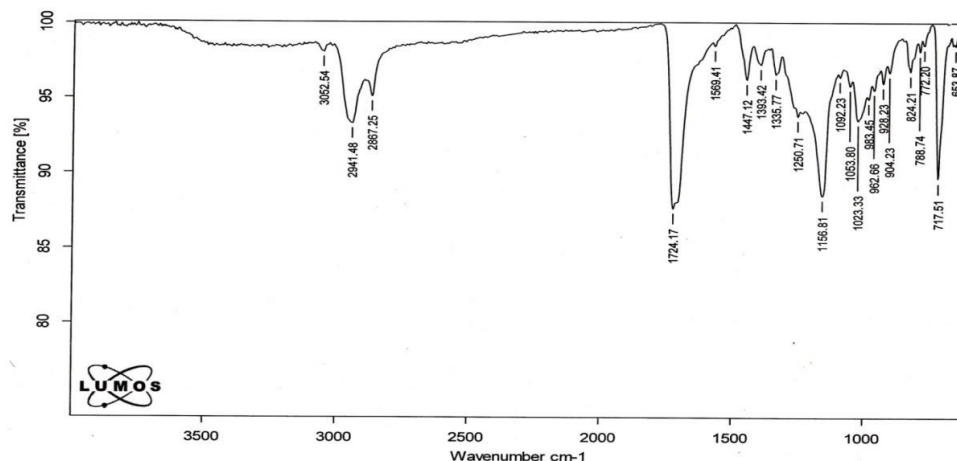


Рис. 1. ИК- спектр полинорборненилметилакрилата

Как видно, в ИК- спектре образца полоса поглощения в области  $827\text{cm}^{-1}$ , характеризующейся  $\text{C}=\text{C}$  связи в норборненовом цикле отсутствует. Это свидетельствует об участии кратной связи цикла в процессе полимеризации. Наблюдаемые слабые полосы поглощения ( $929, 967, 984, 1635, 3059\text{cm}^{-1}$ ), соответствующие кратной связи акрилатного фрагмента мономера, по-видимому связаны с небольшим их остаточным содержанием в составе полученного полимера.

Известно, что введение норборненовых циклов в макроцепь способствует увеличению термостойкости полученного полимерного материала [ 7].

Дифференциально-термическим анализом полученных полимеров норборненилметилакрилата установлено, что независимо от условий полимеризации, в частности с участием в качестве инициатора трет-бутилпероксида (обр.1), а также бензоилпероксида (обр. 2) и динитрилазобисизомасляной кислоты (обр. 3) в количестве 0.2% мас. Значительные потери массы полимерных образцов наблюдаются при температуре 102-117°C. При 500°C остаточная масса образцов полимеров составляет 13.46-14.53% (табл. 3).

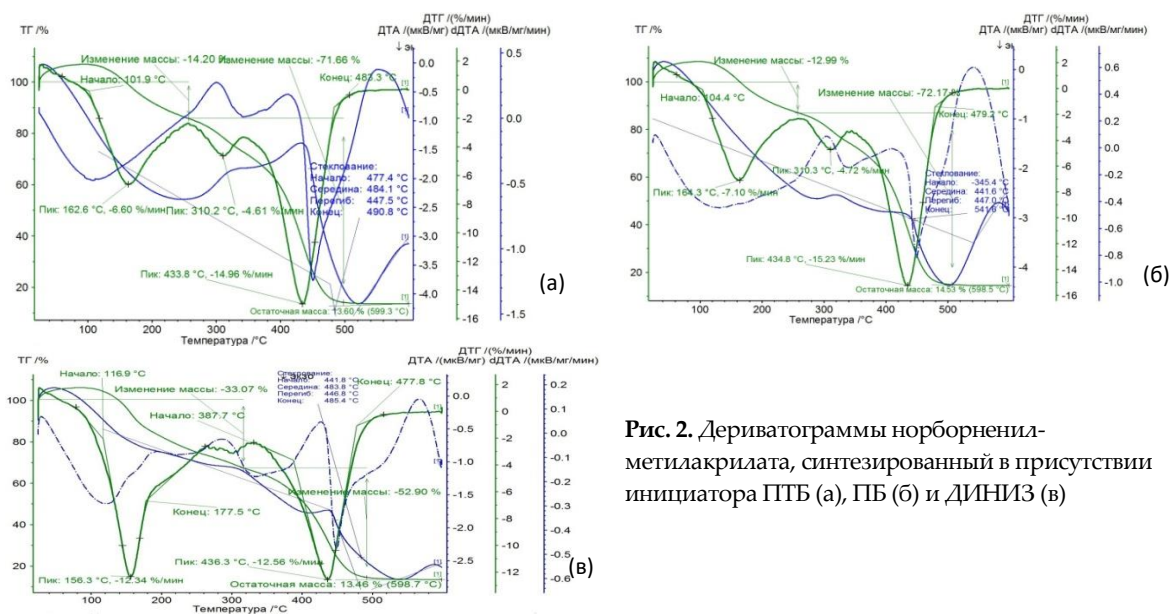


Рис. 2. Дериватограммы норборненил-метилакрилата, синтезированный в присутствии инициатора ПТБ (а), ПБ (б) и ДИНИЗ (в)

Таблица 3. Результаты дифференциально термического анализа образцов полимера полинорборненилметилакрилата

Образец полимера синтезированный с участием	Температура начала потери массы	Температура окончания разложения, °С	Температура стеклования, °С			
			Начальная	Средняя	Обратимая	Конечная
ТБП	101.9	599.3	477.4	484.1	447.5	490.8
БП	116.9	598.7	441.8	483.8	446.8	485.4
ДИНИЗ	104.4	598.5	345.4	441.6	447.0	541.6

Как видно из таблицы, исследуемые полимерные образцы характеризуются высокой температурой стеклования. У полимерных продуктов, полученных с участием инициатора трет-бутилпероксида наблюдается относительно высокая начальная температура стеклования (477.4°C), а в образцах, полученных с участием инициатора ДИНИЗ высокий конечный показатель стеклования (541.6°C). На дериватограммах исследуемых полимерных образцах, температура плавление не наблюдается, что говорит о их пространственной структуре.

**Выводы:** Таким образом, на основе проведенных исследований показано, что в присутствии радикальных инициаторов и металлоорганической каталитической системы процесс полимеризации норборненилметилакрилата протекает с участием кратных связей, имеющих в составе мономера-в норборненовом кольце и в акриловом фрагменте, с образованием полимера пространственной структуры.

Исследование в этом направлении продолжают.



#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bagutski Viktor, Moszner Norbert, Zeuner Frank, Fischer Urs Karl and Armin de Meijere Cyclopropyl Building Blocks for Organic Synthesis, 131. Palladium-Catalyzed Bicyclization with Carbonyl Insertion of Alkenyl-Tethered Propargyl Carbonates Towards a Scalable Synthesis of Various (Bicyclo[3.1.0]hex-1-yl)acrylates // *Advanced Synthesis & Catalysis* 2006, No 10, p.2133–2147 Article first published online: 12 Oct.DOI:10.1002/adsc.2006 06155
2. Der-jang Liaw, Ching-Chang Huang Patent USA 7323518, 2008 // Norbornene compounds with cross-linkable groups and their derivatives
3. Мамедов М.К., Кадырлы В.С. Получение новых мономеров –карбоксилсодержащих бициклических (мет)акрилатов // *Журнал Прикладной Химии* 2015, том 88, вып.10, с. 1516-1518
4. Мамедов М.К., Кадырлы В.С., Ибрагимова М.Дж., Исмаилова Дж.Г. Получение бициклопентилметилакрилатов на основе дициклопентадиена // *Azərbaycan Respublikası Təhsil Nazirliyi, Azərbaycan Texniki Universiteti, Elmi Əsərlər*, 2018, №1, s. 135-140
5. Салдадзе К.М., Пашков А.П., Титов В.С. Ионообменные высокомолекулярные соединения. М.: Хим. Литература, 1960, с. 112.
6. Ибрагимова М.Д., Нагиев В.А., Пашаева З.Н., Сеидова С.А., Абдуллаева Ф.М., Ахмедбекова С.Ф., Абдуллаева Х.А. Синтез ионных жидкостей на основе муравьиной и уксусной кислоты и физико-химические методы их исследования // *Journal of Baku Engineering University*, 2016, №1, с.101-107.
7. А. Г. Азизов, З.Г.Асадов, Г.А. Ахмедова Ионные жидкости и их применение/Баку, Издательство „Элм “, 2010, 580 с.
8. Harrison S., MacKenzie S.R., M. Haddleton D.M. Pulsed laser polymerization of methyl methacrylate in ionic liquids. *ACS PolymerPrepr* 2002, 43,(2), p.883-884.
9. Xiaohui He, Yingjiao Deng, Xiong Jiang, Zijie Wang, Yingping Yang, Zhilong Han and Defu Chen Copolymerization of norbornene and butyl methacrylate at elevated temperatures by a single centre nickel catalyst bearing bulky bis( $\alpha$ -diimine) ligand with strong electron-withdrawing groups // *Polymer Chemistry*, 2017, No 8 s. 2390 DOI: 10.1039/C7PY00081B

UOT:581.1/1

## STRES ZAMANI YUMŞAQ BUĞDA (*T. aestivum* L.) NÜMUNƏLƏRİNDƏ KİÇİKMOLEKULLU ANTIOKSIDANT SİSTEMİN FƏALLIĞI

Z.Ş. İBRAHİMOVA, G.İ. HƏSƏNOVA

AMEA Genetik Ehtiyatlar İnstitutu

Bakı /AZƏRBAYCAN

ziyade.ibrahimova@gmail.com

### XÜLASƏ

Tədqiqatda yumşaq buğdanın (*T. aestivum* L.) 9 növmüxtəlifliyinin 13 nümunəsindən istifadə edilmişdir. Fitotron şəraitində (21<sup>0</sup>-22<sup>0</sup> C, 60%-70% rütubət, 16/8 saatlıq fotoperiod, 10000 lüks işıq) cücərdilmiş 5 günlük bitkilər 24 saat müddətində davamlılıq həddinə uyğun quraqlıq və duz stresinə (20 atm saxaroza və 16 atm NaCl məhlulları vasitəsilə) və 3 gün ərzində süni qocalmaya (40<sup>0</sup> C və 95% rütubət) məruz qaldıqdan sonra prolinin miqdarı təyin edilmiş və fizioloji-morfoloji analizlər aparılmışdır. Nəticələr göstərdi ki, bitkilərdə quraqlıq daha sürətlə boyatmanı dəf etmiş, cücərtilərin toxumalarında sululuğun azalmasına, habelə turqorun zəifləməsinə və prolinin daha çox toplanmasına səbəb olmuşdur. Şoranlığın bitkilərə təsiri daha mülayim olmuşdur. Müdafiə sisteminin stres amillərinin təsirinə fərqli dərəcədə cavab reaksiyası göstərməsi aşkar edilmişdir. Prolinin miqdarına görə alınan nəticələrə əsasən, ehtiyat prolin fondunun az olduğu həssas formalarda stres amillərinin təsiri ilə adaptasiya mexanizmlərinin daha fəal işə düşməsinin zəruriliyi haqda mühakimə yürütmək olar. Bəzi nümunələrdə stres zamanı ehtiyat prolinin sərf edilməsinə və stres müddətində antioksidant müdafiə sisteminin fəallaşmaması müşahidə edilmişdir.

**Açar sözlər:** buğda, quraqlıq, şoranlıq, süni qocalma, prolin, fotosintetik piqmentlər, boyatma.

### АКТИВНОСТЬ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОЙ АНТИОКСИДАНТНОЙ СИСТЕМЫ У ОБРАЗЦОВ МЯГКОЙ ПШЕНИЦЫ (*T. aestivum* L.) ВО ВРЕМЯ СТРЕССА

#### РЕЗЮМЕ

В исследовании использовали 13 образцов 9 разновидностей мягкой пшеницы (*T. aestivum* L.). 5-ти дневные растения, пророщенные в условиях фитотрона при температуре 21<sup>0</sup>-22<sup>0</sup> C, влажности -60%-70%, часовом фотопериоде -16/8 и освещении - 10000 люкс, в течение 24 ч были подвергнуты засухе и засолению растворами 20 атм сахарозы и 16 атм NaCl и ускоренному старению (40<sup>0</sup> C и 95% влажности), после чего в них определяли содержание пролина и проводили физиолого-морфологические анализы. Результаты показали, что засуха способствовала более быстрой остановке роста, уменьшению оводненности тканей проростков, а также ослаблению тургора и накоплению значительного содержания пролина. Влияние засоления на проростки было более умеренным. Выявлены различия в ответных реакциях защитной системы проростков на стресс факторы. На основании полученных результатов можно утверждать, что для чувствительных форм, характеризующихся низким уровнем эндогенного пролина, существует возможность усиления активности механизмов адаптации за счет стрессовых факторов. У некоторых образцов при стрессе наблюдались использование эндогенного пролина и неактивность антиоксидантной защитной системы.

**Ключевые слова:** пшеница, засуха, засоление, ускоренное старение, пролин, фотосинтетические пигменты, рост.

### ACTIVITY OF LOW MOLECULAR ANTIOXIDANT SYSTEM OF BREAD WHEAT SAMPLES (*T. aestivum* L.) DURING STRESS

#### ABSTRACT

In this research, 13 samples of 9 varieties of bread wheat (*T. aestivum* L.) have been studied. 5 days plants germinated in phytotron conditions (21<sup>0</sup>-22<sup>0</sup> C, 60% -70% humidity, hourly photoperiod -16 / 8, lighting - 10,000 lux,) were subjected to drought and salinization within sustainability (solutions of 20 atm sucrose and 16 atm NaCl) within 24 hours and accelerated aging (40<sup>0</sup> C and 95% humidity), after which the content of proline was determined and physiological - morphological analyzes were performed. The results showed that drought caused to faster growth

stagnation in plants, reduce the water content of seedling tissue, as well as the weakness of turgor and the significant proline content accumulation. The effect of salinization on seedlings was more moderate. Revealed differences in responses of the protective system to stress factors. Based on the results obtained, it can be argued that for sensitive forms characterized by a low level of endogenous proline resource, there is a need of enhancing the activity of adaptation mechanisms due to stress factors. It was observed that some samples use their proline resource under stress factors and deactivation of antioxidant defense system during stress.

**Keywords:** wheat, drought, salinization, accelerated aging, proline, photosynthetic pigments, growth.

## Giriş

Qlobal istiləşmələrlə əlaqədar olaraq, iqlim dəyişmələri quraqlığın və şoranlığın artması ilə xarakterizə olunur. Mövcud şərait ilk növbədə bitkilərdə su defisitinin yaranmasına səbəb olur. Bitki hüceyrəsində su balansının saxlanması bir neçə mexanizm üzrə baş verir. Stres şəraitdə hüceyrənin su ilə təmin edilməsini tənzimləməyən güclü müdafiə mexanizmləri fəaliyyət göstərir. Onlardan biri antioksidant müdafiə sisteminin kiçik molekul birləşmələrinin toplanmasıdır. Bu birləşmələrə amin turşuları (prolin, alanin, qlisin və s.), betain, qlisin-betain, şəkərspirtlər, şəkərlər aiddirlər. Su potensialını aşağı salan osmolitlər, o cümlədən prolin bitkilərin su ilə təchizatını bərpa edirlər. Bununla yanaşı, fermentlərin inaktivləşməsinin qarşısının alınmasında, struktur zülalların tamlığının və hüceyrə membranının funksional aktivliyinin qorunmasında iştirak edirlər [4]. Bitkilərdə prolin çoxfunksiyalı stres metabolitlərdən biri olub, indiki təsəvvürlərə görə osmoprotektor fəaliyyətindən başqa, həm də şaperon, antioksidant, siqnal-tənzimləyici və s. funksiyaların da daşıyıcısıdır [8, 10, 15]. Stressorların təsiri zamanı göstərilən effektlərin meydana çıxmasına şərait yaranır. Prolin amin turşusu streslə əlaqəsi olmayan funksiyaları da yerinə yetirir. Məsələn, fizioloji normal şəraitdə prolinin xeyli hissəsi reproduktiv orqanlara nəql olunur. Prolinin toplanması bitkilərdə çiçəkləmə dövrünün başlamasını bildirir və tozcuq və toxumların normal inkişafı üçün zəruridir [12, 13].

Prolin quraqlıq və duzluluq stresi zamanı adaptasiya mexanizmlərini effektiv şəkildə işə düşməyə sövq edir [1]. Prolin heterotsiklik amin turşusu olub, bir çox bitkilərdə biotik və abiotik streslərin təsiri zamanı akkumulə olunur. Stres şəraitində prolinin akkumulyasiyası həm onun sintezinin artması, həm də oksidləşmiş amin turşusunun reduksiyası hesabına baş verir. Stres zamanı toplanan prolinin əksər hissəsinin peroksisomlarda qlutamatdan sintezi hesabına əmələ gəlməsi haqda məlumatlar verilir. Eyni zamanda prolinin oksidləşməsinin azalması da onun miqdarının artmasına səbəb olur [6].

Aparılan tədqiqat işinin məqsədi quraqlıq və duz stresi şəraitində bitki orqanizmində prolinin toplanmasının öyrənilməsi olmuşdur.

## Tədqiqatın metodu

Tədqiqatda yumşaq buğdanın (*T. aestivum* L.) 9 növmüxtəlifliyinin 13 nümunəsindən istifadə edilmişdir: *miltrum* k-3, *miltrum* k-6, *erythrospermum* k-17, *erythrospermum* k-31, *barbarossa* k-43, *ferrugineum* k-12, *ferrugineum* k-24, *ferrugineum* k-27, *leucospermum* k-65, *erythroleucon* k-35, *v. murinum* k-71, *cainotrics* k-72, *glaucolutescens* k-75. Fitotron şəraitində (21<sup>o</sup>-22<sup>o</sup> C, 60%-70% rütubət, 16/8 saatlıq fotoperiod, 10000 lüks işıq) cücərdilmiş 5 günlük bitkilər 24 saat müddətində davamlılıq həddinə uyğun quraqlıq və duz stresinə (20 atm saxaroza və 16 atm NaCl məhlulları vasitəsilə) və 3 gün ərzində süni qocalmaya (40<sup>o</sup> C və 95% rütubət) məruz qaldıqdan sonra yarpaqlarda Bates et. al metodu ilə prolinin miqdarı təyin edilmiş [9] və fizioloji-morfoloji analizlər aparılmışdır.

## Tədqiqat işinin müzakirəsi və onun nəticələri

Prolinin toplanması bitki orqanizmi tərəfindən stresə qarşı ilk induksiya edilən cavab reaksiyasıdır. Bir sıra tədqiqatlarda hüceyrələrin prolin toplama qabiliyyəti növ və sortların quraqlıq və şoranlığa davamlılığının qiymətləndirilməsində selektiv əlamət kimi istifadə edilir (11). Bizim apardığımız işlərdə stres amillərin təsirinə məruz qalmış nümunələr arasında prolinin toplanmasına görə genetik variasiya aşkar edilmişdir.

Stres şəraitdə prolinin miqdarında baş verən dəyişikliklərə görə 13 nümunə tədqiq edilmişdir (şəkil 1,2,3). Bütün variantlarda geniş variasiya müşahidə olunmuşdur. Nəzarətdə prolinin miqdarı 0,44-2,24  $\mu\text{M}/\text{mq}$  intervalında dəyişərək, öz minimumuna *erythroleucon* k-35, maksimumuna *miltrumk-3* variantlarında malik olmuşdur.

Bitki orqanizminin stres təsirlərə birinci cavab reaksiyası ehtiyat maddələrdən istifadə etməkdir. Ehtiyat maddələrə xüsusi fermentlər, o cümlədən antioksidant enzimlər, kiçikmolekullu metabolitlər (məsələn, prolin və s.) daxil edilir. Bundan sonra müdafiə sisteminin fəallaşması üçün lazım olankomponentlərin sintezi prosesləri güclənir. Bu barədə xeyli ədəbiyyat məlumatları mövcuddur[2]. Bizim təcrübələrdə aldığımız nəticələrin bir qismi toxunulan məsələ ilə əlaqəli olub, ədəbiyyat məlumatları ilə də uzlaşır. Belə ki, *miltrumk-3* nümunəsi bitkilərində prolinin miqdarı hər üç stres amilin təsirindən 2 dəfə azalaraq, nəzarət göstəricisinin 51,5% ni təşkil etmişdir. Bu isə o deməkdir ki, stresin təsir etdiyi bir gün ərzində 1,17  $\mu\text{M}/\text{mq}$  yaş kütləyə prolin sərf edilmişdir və bu kəmiyyət 1 mq yaş kütləyə istifadə olunmuş prolin fondunun ölçüsü olaraq, digər azalma müşahidə olunan nümunələrdən ən çoxudur. Güman olunur ki, stresin təsir etdiyi müddət antioksidant sistemin kiçikmolekullu elementlərinin, bizim halda, prolinin yenidən sintezi üçün tələb edilən müddətdən azdır. Oxşar hal tədqiq edilən digər nümunələrdən *ferrugineum* k-27 və *leucospermumk-65* cücrtilərində rast gəlinmişdir: birinci variantda prolinin miqdarı nəzarətə görə quraqlıqda 64,8%, süni qocalmada 47,2% ; ikinci variantda isə quraqlıqda 93%, şoranlıqda 83% təşkil etmişdir.

Quraqlıqda prolinin miqdarı 0,71-2,85  $\mu\text{M}/\text{mq}$  diapazonunda qiymətlər almışdır: ən aşağı qiymət *erythroleucon* k-35, ən yüksək göstərici isə *cainotricsk-72* nümunəsinə aid olmuşdur. *Cainotrics* k-72 bitkilərində prolinin miqdarı nəzarətə görə 4,45 dəfə artaraq, ən yüksək həddə çatmışdır. Quraqlıqda prolinin miqdarının nəzarətə görə ən yaxın qiymətlər aldığı bir neçə nümunədən *miltrum* k-6, *erythrosperrum* k-17, *ferrugineumk-24* təcrübə variantlarını göstərmək olar.

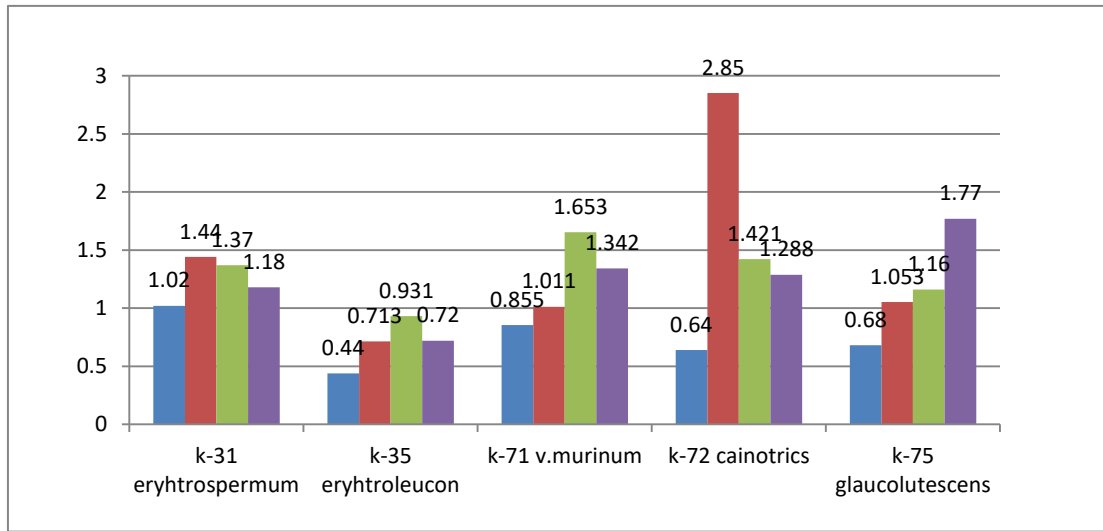
Şoranlıq şəraitində prolinin miqdarı 0,93  $\mu\text{M}/\text{mq}$  ilə 2,16  $\mu\text{M}/\text{mq}$  arasında dəyişmişdir. Ən aşağı göstərici yenə də *erythroleuconk-35* variantına məxsus olmuşdur. Duz stresinin təsiri altında *erythroleuconk-35* və *cainotricsk-72* təcrübə variantlarında prolinin miqdarı nəzarət göstəricilərindən təxminən 2 dəfə çox olmuşdur. *Leucospermumk-65* cücrtilərində prolinin miqdarının nəzarətdən 17% az olması (nəzarətə görə 83,3%) ehtiyat prolinin bir sutka ərzində 0,2  $\mu\text{M}/\text{mq}$  qədər sərfi və yeni prolin amin turşusunun sintezinin ləngiməsi barədə fikir yürütməyə əsas verir.

Süni qocalmaya məruz qalmış bitkilərdə prolin amin turşusunun miqdarı 0,72 və 1,77  $\mu\text{M}/\text{mq}$  arasında dəyişmişdir. Prolinin ən yüksək göstəricisi *glaucolutescensk-75* təcrübə variantında müəyyən edilmişdir ki, bu qiymət həm də nəzarətə görə 2,6 dəfə artaraq, ən yüksək nəticə olmuşdur. Nəzarətə ən yaxın və ona bərabər göstərici *barbarossak-43* nümunəsində olmuşdur.

Maraqlıdır ki, prolinin nəzarətə görə quraqlıq, duzluluq və süni qocalma şəraitində dəfələrlə artımı nəzarət variantlarında prolin amin turşusunun konstitutiv miqdarının aşağı

olduğu variantlarda (*erythroleucon* k-35, *cainotrics* k-72 və *glaucolutescens* k-75) baş vermişdir. Görünür, verilən stresin təsirinə tab gətirmək üçün bu formalarda müdafiə sisteminin daha güclü şəkildə işə düşməsi tələb olunmuşdur. Prolinin ən çox toplandığı variantlar (bu kəmiyyətə sintezi ilə yanaşı, həm də zülalların deqradasiyası nəticəsində prolin amin turşusunun ayrılan miqdarı da əlavə edilməklə [6, səh.9]) daha həssas bitkilər olduğu qeyd edilmişdir. *Cainotrics* k-72 cücərtilərində prolinin miqdarı quraqlıqda nəzarətdən 4,45 dəfə çox olmuşdur. Davamlı bitkilərdə prolinin miqdarı nəzarətə yaxın və ya az fərqli olmuşdur. Bu halı davamlı bitkilərin suyu toxumalarda saxlaya bilməsi və onlarda reparasion qabiliyyətin daha yüksək olması ilə izah etmək olar [7]. Bitki nə qədər qeyri əlverişli şəraitə davamsızdırsa, onun toxumalarında prolinin miqdarı davamlı bitkilərlə müqayisədə həm tez artır, həm də çox olur. Davamlı bitkilərdə isə prolinin miqdarının nəzarətdən kəskin fərqlənəcəyi qədər artması üçün daha güclü stres amilin olması tələb olunur [5].

Şəkl.1. Yumşaq buğda nümunələrində quraqlıq və duzluluq şəraitində prolinin miqdarı ( $\mu\text{M}/\text{mq}$ );



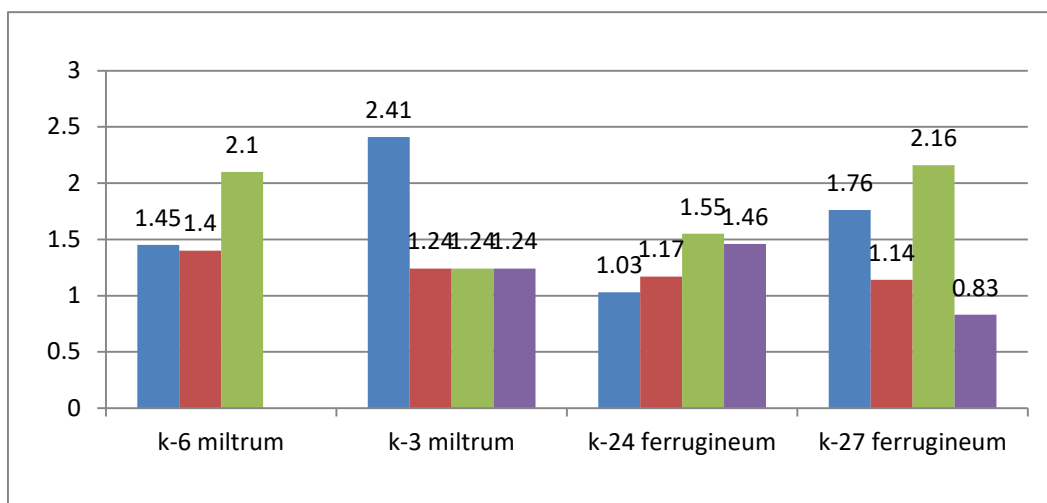
1-nəzarət, 2-quraqlıq, 3-duzluluq, 4-süni qocalma

Yumşaq buğda cücərtilərinin stres amillərinin təsiri altında inkişafının vizual müşahidəsi və fizioloji analizlərin nəticələri cədvəl 1-də verilmişdir. 1 və 3 sutkalıq stres təsirdən sonra aparılmış fizioloji parametrlərin (cücərtilərin uzunluğu) təyini göstərdi ki, cücərtilərin boyatması qismən ləngiməmiş və 1 günlük quraqlıq stresindən sonra onların boyu nəzarət bitkilərindən alçaq olmuşdur. Bir nümunə (*miltrum* k-3) istisna təşkil etmiş və nəzarətdən (13,2sm) 1 sm uzun olmuşdur (14,2sm). Şoran mühitdə 1 günlük strestən sonra 2 nümunədə bitkilərin boyu nəzarətə görə artsa da (*miltrum* k-3, *ferrugineum* k-24), bütün digər nümunələrdə bitkilərin boyatması ləngiməmiş və cücərtilər nəzarətdən alçaq olmuşlar.

Stres təsirin 3-cü günü aparılan müşahidələr saralmış və əyilmiş bitkilərlə yanaşı, cücərtilərin əksəriyyətində xlorofilin deqradasiya etmədiyini və su balansının, hüceyrələrdə turqorun qorunduğunu göstərdi.

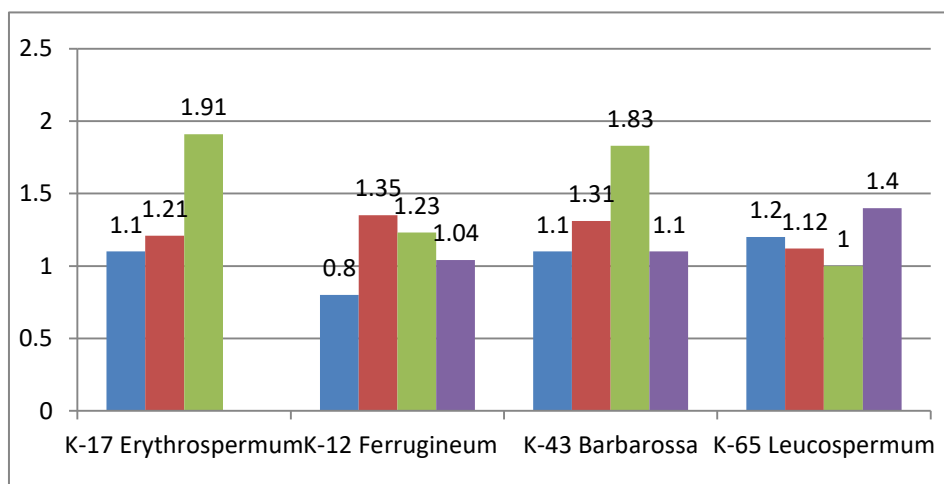
Beş günlük duz stresindən sonra tədqiq edilən bitki obyektlərindən *miltrum* k-3 istisna olmaqla (onun cücərtilərinin uclarında saralma, gövdələrinin əyilməsi və solması müşahidə edilmişdir), digər nümunələrdə fotosintetik piqmentlər qorunmuş, toxumalarda turqor təmin olunmuş, boyatma qismən müşahidə olunmuşdur. Şoranlıqdan fərqli olaraq, quraqlığın təsiri nümunələrin bir qisminə saralma və solmalar (*miltrum* k-3), gövdələrin əyilməsi (*barbarossa* k-43, *ferrugineum* k-24, *ferrugineum* k-27) kimi halların artmasına səbəb olmuşdur.

Şəkl.2. Yumşaq buğda nümunələrində quraqlıq və duzluluq şəraitində prolinin miqdarı ( $\mu\text{M}/\text{mq}$ );



1-nəzarət, 2-quraqlıq, 3-duzluluq, 4-süni qocalma

Şəkl.3. Yumşaq buğdanümunələrində quraqlıq və duzluluq şəraitində prolinin miqdarı ( $\mu\text{M}/\text{mq}$ );



1-nəzarət, 2-quraqlıq, 3-duzluluq, 4-süni qocalma

Cədvəl 1. Stres təsirə məruz qalmış yumşaq buğda cücərtilərini uzunluğu (sm)

	Variantlar			
	Nəzarət	quraqlıq	şoranlıq	Süni qocalma
<b>k- 3 miltrum</b> stresdən əvvəl	12,9	-	-	9,5
Stresdən 1gün sonra	13,2	14,2	14,2	10,2
Stresdən 3gün sonra	17,8	15,4	15,5	14,1
<b>k- 6 miltrum</b> stresdən əvvəl	13,2	-	-	-
Stresdən 1gün sonra	14,7	13,6	14,5	-
Stresdən 3gün sonra	18,0	15,1	14,8	-
<b>k-17 erythrosperrum</b> stresdən əvvəl	12,1	-	-	-
Stresdən 1gün sonra	14,4	12,8	13,3	-
Stresdən 3gün sonra	16,9	14,1	15,3	-
<b>k-43 barbarossa</b> stresdən əvvəl	11,2	-	-	12,3
Stresdən 1gün sonra	12,5	12,7	13,2	14,1
Stresdən 3gün sonra	15,3	14,1	15,2	15,5
<b>k-12 ferrugineum</b> stresdən əvvəl	11,5	-	-	10,9
Stresdən 1gün sonra	13,27	12,0	12,2	12,3

Stresdən 3gün sonra	14,1	14,2	13,8	14,2
<b>k-24</b> <i>ferrugineum</i> stressdən əvvəl	15,0			14,5
Stresdən 1gün sonra	16,5	13,6	17,2	18,1
Stresdən 3gün sonra	19,2	15,3	19,3	20,0
<b>k-27</b> <i>ferrugineum</i> stressdən əvvəl	12,2			13,0
Stresdən 1gün sonra	15,3	13,3	13,2	16,1
Stresdən 3gün sonra	17,1	13,7	14,4	18,2
<b>k-65</b> <i>leucospermum</i> stressdən əvvəl	12,2			12,2
Stresdən 1gün sonra	13,1	12,6	13,2	14,1
Stresdən 3gün sonra	16,3	14,1	13,4	16,8

Duz stresinin 7-ci günündə aparılan vizual baxış nümunələrin müxtəlif vəziyyətlərdə olduğunu aşkar etdi. *Erythrospermum* k-17, *ferrugineum* k-12, *ferrugineum* k-27 cücərtilərini həm fotosintetik piqmentləri, həm də su təchizatını saxlaya bilməsi müşahidə edilmişdir. *Ferrugineum* k-24 fotosintetik piqmentləri qoruya bilsə də, gövdələri əyilərək sallanmış, digər nümunələrdə cücərtilər qismən (*miltrum* k-6) və tamamilə (*barbarossa* k-43, *leucospermum* k-65) saralmışlar. *Miltrum* k-3 stresin 7-ci günündə tamamilə məhv olmuşdur. Quraqlığın təsirinə qarşı bitkilər daha davamsız reaksiya göstərmişlər. Bütün nümunələrdə bitkilər saralmış və əyilmiş, lakin 3 nümunədə (*erythrospermum* k-17, *ferrugineum* k-12, *leucospermum* k-65) gövdələr əyilməmişlər.

Beləliklə, nəticələr göstərdi ki, bitkilərdə quraqlıq daha sürətlə boyatmanı dəf edir, biokütlənin və cücərtilərin toxumalarında sululuğun azalmasına, habelə turqorun zəifləməsilə gövdələrin əyilməsinə və prolinin daha çox toplanmasına səbəb olur. Quraqlıqdan fərqli olaraq, şoranlığın bitkilərə təsiri daha mülayim olmuşdur. Cücərtilər həyat qabiliyyətlərini, fotosintetik piqmentlərin tamlığını, toxumaların turqor vəziyyətini, deməli, su təchizatını daha uzun müddətə saxlaya bilmişlər. Güman edirik ki, duzun müəyyən qədər hüceyrə vakuollarında toplanaraq, osmotik aktiv maddə funksiyası daşımaqla hüceyrənin su potensialını aşağı salıb, osmotik təzyiqi artırması suyun toxumalar tərəfindən sorulmasına və hüceyrədə su balansının qorunmasına yardım edir. Bu cür mexanizmin fəaliyyəti su stresinin inkişafının erkən mərhələlərində taxıllarda yarpaqların sululuğu və fotosintetik aktivliyin müdafiəsi və funksionallığı üçün zəmin yaradır [3].

Tədqiqatlarımızda müdafiə sisteminin stres amillərin təsirinə fərqli dərəcədə cavab reaksiyası göstərməsi aşkar edilmişdir. Prolinin miqdarına görə alınan nəticələrə əsasən, ehtiyat prolin fondunun az olduğu həssas formalarda stres amillərin təsiri ilə adaptasiya mexanizmlərinin daha fəal iş düşməsinin zəruriliyi haqda mühakimə yürütmək olar. Bəzi nümunələrdə stres təsirin ehtiyat prolinin sərf edilməsinə səbəb olması və stres müddətində antioksidant müdafiə sisteminin fəallaşmaması müşahidə edilmişdir (*miltrum* k-3, *ferrugineum* k-27, *leucospermum* k-65). Digər nümunələrin quraqlıq, şoranlıq və süni qocalma stresslərinə müxtəlif dərəcədə davamlılıq göstərməsi məlum olmuşdur. Prolinin miqdarına və fizioloji analizlərdən alınan nəticələrə istinad edərək, *miltrum* k-6, *erythrospermum* k-17, *erythrospermum* k-31, *ferrugineum* k-12, *ferrugineum* k-24 nümunələrinin tətbiq edilən stres amillərin təsirinə qarşı davamlı, *miltrum* k-3, *caiotricsk*-72 nümunələrinin isə həssas olması barədə fikir yürütmək olar.

#### ƏDƏBİYYAT

1. Z.Ş. İbrahimova Stres şəraitində yonca (*Medicago sativa* L.) nümunələrində prolinin miqdarının təyini. Journal of Baku Engineering University, V.1, №2, p. 193-197, 2017.
2. A.R.Qarifzyanov, N.N.Jukov, V.V. İvanişev. Obrazovaniye i fiziologičeskiye reaksi aktivnix form kisloroda v kletkax rasteniy. <https://www/science-education/ru/ru/issue>. Sovremenniyе problemı nauki i obrazovani-

- ya, № 2, p.1-11, 2011. (А.Р.Гарифзянов, Н.Н.Жуков, В.В.Иванищев.Образование и физиологические реакции активных форм кислорода в клетках растений. <https://www/science-education/ru/ru/issue>. Современные проблемы науки и образования, № 2, с.1-11, 2011)
3. А.А.İvanov. Sovmestnoye deystviye vodnoqo i solevoqo stressov na fotosintetiçeskuyu aktivnost listyev pšenisi raznoqo vozrasta. Fiziologiya i bioximiya kult. rasteniy, V.45, №2, p. 155-163, 2013. (А.А. Иванов. Совместное действие водного и солевого стрессов на фотосинтетическую активность листьев пшеницы разного возраста. Физиология и биохимия культ. растений, Т.45, №2, с. 155-163, 2013)
  4. V.I.V.Kuznetsov,N.İ. Şevyakova Prolin pri stresse. Bioloqiçeskaya rol, metabolizm, requlyasiya. Fiziologiya rasteniy, T.46, s. 321-336, 1999. (Кузнецов В.В, Шевякова Н.И. Пролин при стрессе. Биологическая роль, метаболизм, регуляция. Физиология растений, Т.46, стр.321-336, 1999.)
  5. A.F. Kirillov i dr. Otsenka sodержaniya prolina v rasteniyax soi pri vozdeystvii zasuxi i zasoleniya, Dokladi po ekologiçeskomu roçvovedeniyu, №1, vip. 18, s. 194-201, 2013. (А.Ф Кириллов и др. Оценка содержания пролина в растениях сои при воздействии засухи и засоления. Доклады по экологическому почвоведению. №1, вып 18, стр 194-201, 2013)
  6. Yu.E. Kolupayev i dr. Prolin: fiziologiçeskiye funktsii i requlyatsiya sodержaniya v rasteniyax v stressovix usloviyax, Visnik Harkivskoqo Nasionalnoqo Aqrarnoqo Universitetu, seriya biologiya, vip.2(32), s.6-22, 2014. (Ю.Е.Колупаев и др. Пролин: физиологические функции и регуляция содержания в растениях в стрессовых условиях. Вісник Харківського Національного Аграрного Університету, серія біологія, вип. 2(32), с.6-22,2014.
  7. O.S. Sakariyavo i dr. İzmeneniye sodержaniya vodi i prolina u raznix po zasuxoustoyçivosti sortov pšenitsı v xode adaptatsii k vodnomu defitsitu i na etape vosstanovleniya, Vestnik Nijeqorodskoqo Universiteta, seriya biologiya, s.89-94, 2001 (О.С. Сакарияво и др.Изменение содержания воды и пролина у разных по засухоустойчивости сортов пшеницы в ходе адаптации к водному дефициту и на этапе восстановления, Вестник Нижегородского Университета, серия биология, с.89-94, 2001)
  8. T.N. Soşinkova, N.L. Radyukina i dr. Prolin i funkcionirovaniye antioksidantnoy sistemi rasteniy i kultiviruyemyx kletok Thellungiella salsunigea pri oksislitelnom stresse, Fiziologiya rasteniy, T. 60, № 1, s.47-60, 2013. (Т.Н.Сошинкова, Н.Л.Радюкина и др. Пролин и функционирование антиоксидантной системы растений и культивируемых клеток Thellungiella salsunigea при окислительном стрессе, Физиология растений, Т. 60, № 1, с.47-60, 2013)
  9. L.S.Bates, R.P.Walden, I.D.Teare. Rapid determination of free proline for water stress studies / Plant Soil, Vol. 39, p.205-207, 1973.
  10. K. Carvalho, M.K. Campos, D.S. Domingues, L.F. Pereira, L.G. Vieira. The accumulation of endogenous proline induces changes in gene expression of several antioxidant enzymes in leaves of transgenic Swingle citrumelo, Mol. Biol. Rep., Vol. 40, p. 3269-3279,2013.
  11. M.M. Chaves, M.M. Oliveria. Mexanisms underlying plant resilience to water defisits: Prospects for water-saving agriculture, J. Exp. Bot., Vol.55, p. 2365-2384.2004.
  12. D. Funck, G. Winter, L. Baumgarten,. G. Forlani. Requirement of proline synthesis during Arabidopsis reproductive development, BMC Plant Biology, Vol. 12, doi:10.1186/1471-2229-12-191, 2012.
  13. R. Mattioli, P. Costantino, M. Trovato. Proline accumulation in plants: not only stress, Plant Signal. Behav., Vol. 4, p. 1016-1018,2009.
  14. R. Schwacke, S. Grallath and all. LeProT1, a transporter for proline, glycine betaine, and gammaamino butyric acid in tomato pollen, Plant Cell, Vol. 11. p. 377-392,1999.
  15. L. Szabados, A. Savoure. Proline: A Multifunctional Amino Acid. Trends Plant Sci., Vol. 15,p. 89-97,2009.



UDC=547.853.3,

PACS=78.30.Jw

## SYNTHESIS OF NEW HYDROXY SUBSTITUTED DIHYDROPYRIMIDINES AND INVESTIGATION OF THEIR ANTIFUNGAL ACTIVITY AGAINST CANDIDA ALBICANS

**Alakbar HUSEYNZADA**

Baku State University, Z. Khalilov 23,

Baku, AZ 1148, AZERBAIJAN

alekber-92@mail.ru

### ABSTRACT

In this article I reported of synthesis of new derivatives of hydroxy substituted dihydropyrimidines by Biginelli reaction in the presence of environmentally friendly copper triflate catalyst under microwave conditions and short reaction time. In addition to this, regeneration of catalyst and it's repeated use underline the advantage of the method in comparison with others making it "green" one. NMR investigations of synthesized compounds revealed the absence of pyranose ring and the presence of hydroxyl group in the structure of obtained dihydropyrimidines, which confirm that the reaction didn't proceed after the formation of dihydropyrimidine ring comparing with other methods that make possible to obtain dihydropyrimidine-pyranose derivatives. This fact emphasizes the significance of the catalyst for the creation of the method for synthesis of hydroxy substituted dihydropyrimidines. Biological activity of the synthesized compounds was studied against opportunistic pathogenic yeast *Candida albicans* and promising results were obtained.

**Key words:** dihydropyrimidine, Biginelli reaction, environmentally friendly catalyst, *Candida albicans*.

### СИНТЕЗ НОВЫХ ГИДРОКСИЗАМЕЩЕННЫХ ДИГИДРОПИРИМИДИНОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ANТИФУНГАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ ПРОТИВ CANDIDA ALBICANS

#### РЕЗЮМЕ

В этой статье я сообщил о синтезе новых производных гидроксизамещенных дигидропиримидинов по реакции Биджинелли в присутствии экологически чистого катализатора трифлата меди в условиях микроволнового излучения и короткого времени реакции. В дополнение к этому, регенерация катализатора и его повторное использование подчеркивают преимущество метода по сравнению с другими, что делает его «зеленым». ЯМР исследования синтезированных соединений выявили отсутствие пиранозного кольца и наличие гидроксильной группы в структуре полученных дигидропиримидинов, что подтверждает, что реакция не протекала после образования дигидропиримидинового кольца по сравнению с другими методами, которые позволяют получить производные дигидропиримидин-пираноз. Этот факт подчеркивает значимость катализатора при создании метода синтеза гидроксизамещенных дигидропиримидинов. Биологическую активность синтезированных соединений изучали в отношении условно-патогенных дрожжей *Candida albicans* и были получены многообещающие результаты.

**Ключевые слова:** дигидропиримидин, реакция Биджинелли, экологически чистый катализатор, *Candida albicans*.

### YENİ HİDROKSİ ƏVƏZLİ DİHİDROPIRİMİDİN LƏRİN SİNTEZİ VƏ CANDIDA ALBICANS GÖBƏLƏYİNƏ QARŞI ANTİFUNQAL AKTİVLİYİN TƏDQIQI

#### XÜLASƏ

Məqalədə qısa reaksiya müddətində və mikrodalğalı şüalanma şəraitində Biginelli reaksiyası üzrə ekoloji təmiz katalizator olan mis triflat katalizatorun iştirakında hidroksi əvəzli dihidropirimidinlərin yeni törəmələrinin sintezi barədə məlumat verdim. Bununla yanaşı, katalizatorun bərpası və təkrar istifadə edilməsi üsulu onun "yaşıl kimya" baxımından digər metodlar ilə müqayisədə daha üstün edir. Sintez edilmiş birləşmələrin NMR analizi zamanı piranoz həlqəsinin olmaması və hidroksil qrupunun mövcud olması onu sübut edir ki, dihidropirimidin-piranoz törəmələrinin alınması ilə gedən digər metodlarla müqayisədə, bu metoddə dihidropirimidin həlqəsinin meydana gəlməsindən sonra reaksiya getmir. Bu fakt hidroksi əvəzli dihidropirimidinlərin sintez üsulunun yaradılmasında katalizatorun vacibliyini

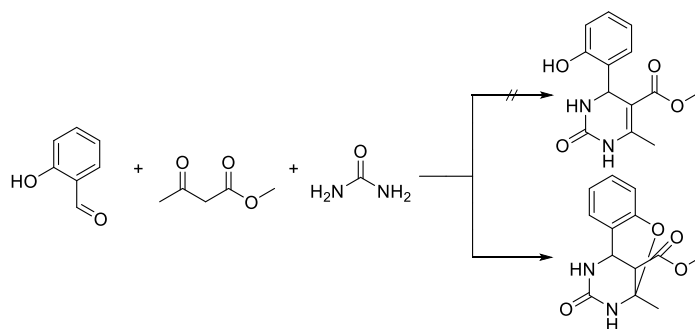
bir daha vurğulayır. Sintez edilmiş birləşmələrin bioloji aktivlikləri şərti patogen maya *Candida albicans* göbələyinə qarşı tədqiq edilmiş və müsbət nəticələr əldə edilmişdir.

**Açar sözlər:** dihidropirimidin, Biginelli reaksiyası, ekoloji təmiz katalizator, *Candida albicans*.

## Introduction

Dihydropyrimidines are a class of nitrogen-containing heterocyclic compounds owing to their importance because of a broad spectrum of pharmacological activities [1]. The biological investigations of these various molecules via molecular manipulation showed such activities as antifungal, antiproliferative, antiviral [2], antitumor [3-8], anti-inflammatory [9-11], antihypertensive [12-16], anti-HIV [17], antiepileptic [18], antimalarial [19], antibacterial [20-23], antitubercular [24], miscellaneous [25-27], potassium [28-30] and calcium channel antagonist [31]. Dihydropyrimidines are obtained by three component one-pot reaction opened by Pietro Biginelli in 1893. The interest in Biginelli reaction has increased significantly due to easy accessibility of all the three components, namely, aldehyde, urea derivative and active methylene compound. The traditional Biginelli protocol involving the reaction of aldehyde, urea, and ethyl acetoacetate under strong acidic conditions to give dihydropyrimidines often suffers from low yields [32]. The growing interest in dihydropyrimidines has necessitated the development of new catalysts and synthetic procedures that are milder, high yielding, and more efficient. From the other side, the Biginelli reaction of salicylaldehyde and its derivatives in the presence of palladium oxide [33] or hydrogen chloride [34, 35] leads to the formation of pyranose ring (Scheme 1). As a result, it was impossible to obtain dihydropyrimidine with free hydroxyl group in ortho position.

In fact, search for efficient methodologies has led to a wide variation in reaction conditions, which involve the use of catalysts such as Bronsted/Lewis acids, organocatalysts, biocatalysts, heterogeneous catalysts, etc. However, there is much activity focused in recent times on establishing green reaction conditions. The application of eco-friendly and renewable catalysts to conduct the Biginelli reaction to improve the environmental profile and reduce reaction times is widely welcomed in academia [36]. One of the best way to accelerate organic chemical transformations and as a result, to decrease reaction time is performing the reaction under microwave conditions [37]. In addition to this, it is very important to generate method which will require few workup procedures and column purification, resulting in diminishing yields.



**Scheme 1.** Transformation of salicylaldehyde in the presence of PdO or HCl

Considering the importance of dihydropyrimidines and significance of the creation of new eco-friendly method with few workup procedures and short reaction time, I reported a high

active and low toxic copper-catalyzed Biginelli synthesis of the new bio-active hydroxy substituted dihydropyrimidines under microwave conditions and investigation of their antifungal activity against *Candida albicans*.

## Experimental part

### General

All chemicals, applied in the synthesis, were of analytical grade and used as received. The control of the reactions progress and the determination of the synthesized compounds purity were done by TLC on Sorbfil plates, iodine vapors were used as a developer. Elemental analysis was performed on the analyzer Carlo Erba 1108.

### NMR experiments

The NMR experiments have been performed on a BRUKER FT NMR spectrometer AVANCE 300 (Bruker, Karlsruhe, Germany) (300 MHz for  $^1\text{H}$  and 75 MHz for  $^{13}\text{C}$ ) with a BVT 3200 variable temperature unit in 5 mm sample tubes using Bruker Standard software (TopSpin 3.1). The  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  chemical shifts were referenced to internal tetramethylsilane (TMS); the experimental parameters for  $^1\text{H}$  are as follows: digital resolution = 0.23 Hz, SWH = 7530 Hz, TD = 32 K, SI = 16 K, 90 pulse-length = 10 ms, PL<sub>1</sub> = 3 dB, ns = 2, ds = 1, d1 = 2 s and for  $^{13}\text{C}$  as follows: digital resolution = 0.27 Hz, SWH = 17985 Hz, TD = 64 K, SI = 32 K, 90 pulse-length = 9 ms, PL<sub>1</sub> = 1.5 dB, ns = 1500, ds = 4, d1 = 2 s.

The NMR-grade DMSO- $d_6$  (99.7%, containing 0.3% H<sub>2</sub>O) was used for the solutions of synthesized dihydropyrimidines.

### MS experiments

MS spectra were recorded on Agilent 6530 Q-TOF LC-MS spectrometer.

**Synthesis of 4-(2-hydroxyphenyl)-6-methyl-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylate (1), 4-(2-hydroxy-5-nitrophenyl)-6-methyl-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylate (2) and 4-(4-bromo-2-hydroxyphenyl)-6-methyl-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylate (3).**

0.5 mmol of appropriate aldehyde (salicylaldehyde, 2-hydroxy-5-nitrobenzaldehyde or 4-bromo-2-hydroxybenzaldehyde), 0.85 mmol of urea and 0.08 mmol of copper triflate were added to a microwave vial equipped with a magnetic stir bar and dissolved in 1 ml of DMSO. To this solution were added 0.6 mmol of methyl acetoacetate. The reaction vessel was sealed and irradiated in a microwave reactor (CEM Discover™ System) at a temperature of 100°C for 2 h at a maximum power of 200W. Subsequently, it was cooled with ice. The formed precipitate was filtered, washed with distilled water and dried.

**4-(2-hydroxyphenyl)-6-methyl-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylate.** The product was obtained as a white powder. Yield is 67%. M. p. 230-232°C.  $^1\text{H}$  NMR spectrum: (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , ppm), 2.1 s (3H, CH<sub>3</sub>), 3.39 s (3H, OCH<sub>3</sub>), 5.38 s (1H, CH), 6.90-7.37 m (4H, 4C<sub>Ar</sub>H), 8.01 s (1H, NH), 8.88 s (1H, NH), 10.28 s (1H, OH).  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum: (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , ppm), 15.80 (CH<sub>3</sub>), 45.38 (CH), 52.78 (OCH<sub>3</sub>), 98.50 (CH), 117.95 (C<sub>Ar</sub>), 125.56 (C<sub>Ar</sub>), 120.93 (2C), 135.25 (CH), 147.60 (CH), 153.94 (CH), 160.68 (COO), 162.63 (CO). HRMS (ESI) m/z [M+Na]=285, [M-H]=261. Found, %: C 59.56; H 5.40; N 10.64. C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Calculated, %: C 59.54; H 5.38; N 10.68.

**4-(2-hydroxy-5-nitrophenyl)-6-methyl-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylate.**

The product was obtained as a white powder. Yield is 81%. M. p. 356-358°C. <sup>1</sup>H NMR spectrum: (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, ppm), 2.3 s (3H, CH<sub>3</sub>), 3.49 s (3H, OCH<sub>3</sub>), 5.48 s (1H, CH), 6.97-7.87 m (3H, 3C<sub>Ar</sub>H), 8.06 s (1H, NH), 9.28 s (1H, NH), 11.36 s (1H, OH). <sup>13</sup>C NMR spectrum: (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, ppm), 17.80 (CH<sub>3</sub>), 49.38 (CH), 50.78 (OCH<sub>3</sub>), 96.50 (CH), 115.95 (C<sub>Ar</sub>), 123.56 (C<sub>Ar</sub>), 124.93 (2C), 139.25 (C<sub>Ar</sub>), 149.60 (C<sub>Ar</sub>H), 151.94 (C<sub>Ar</sub>H), 161.68 (COO), 165.63 (CO). HRMS (ESI) m/z [M+Na]=330, [M-H]=329. Found, %: C 50.88; H 4.29; N 13.65. C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>. Calculated, %: C 50.82; H 4.26; N 13.68.

**4-(4-bromo-2-hydroxyphenyl)-6-methyl-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylate.**

The product was obtained as a white powder. Yield is 84%. M. p. 349-351°C. <sup>1</sup>H NMR spectrum: (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, ppm), 2.27 s (3H, CH<sub>3</sub>), 3.48 s (3H, OCH<sub>3</sub>), 5.39 s (1H, CH), 6.91-6.96 m (3H, 3C<sub>Ar</sub>H), 7.2 s (1H, NH), 9.17 s (1H, NH), 10.16 s (1H, OH). <sup>13</sup>C NMR spectrum: (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, ppm), 17.16 (CH<sub>3</sub>), 48.78 (CH), 50.70 (OCH<sub>3</sub>), 96.99 (CH), 118.01 (C<sub>Ar</sub>), 120.03 (C<sub>Ar</sub>), 121.52 (C), 128.98 (C<sub>Ar</sub>), 129.37 (C<sub>Ar</sub>H), 149.28 (C<sub>Ar</sub>H), 152.13 (C), 155.89 (COO), 165.74 (CO). HRMS (ESI) m/z [M+Na]=363, [M-H]=339. Found, %: C 45.72; H 3.88; N 8.22. C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Br. Calculated, %: C 45.77; H 3.84; N 8.21.

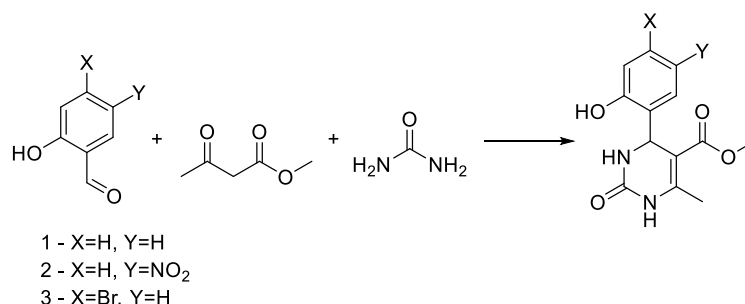
**Biological activity**

The biological activity of synthesized dihydropyrimidines 1, 2 and 3 against *Candida albicans* was determined by both the disc-diffusion and zonal diffusion methods. Test compounds were dissolved in dimethylsulfoxide (DMSO). Equal volumes of microbial flora (1 ml) were layered on Petri dishes with a selective medium for each pathogen, using a standard inoculum, corresponding in density to 0.5 standard Mac Farland, containing approximately 1.5 • 10<sup>8</sup> CFU/ml. The inoculum was used for 15 minutes after preparation. On the surface of the nutrient medium using a sterile bacterial drill were made wells with 4–5 mm deep, where 0.1 and 0.2 ml of the studied samples of appropriate concentration were added, and further we determined the suppression zone diameters of microbial growth after 24 hours incubating in an incubator at 37°C. Results were compared with controls and antibiotic amphotericin B. The control plates with the nutrient medium were placed with bacterial microflora with a solvent, but without testing newly synthesized compounds in order to study the effect of the solvent on the biological properties.

**Results and Discussion**

The reason of using Cu(OTf)<sub>2</sub> as a catalyst is dedicated to the fact that it was successfully used in the synthesis of pyridine derivatives. Besides this, copper triflate is cheap and demonstrate low toxicity, which is very important from the point of green chemistry. Initially, salicylaldehyde, urea and methyl acetoacetate were chosen as model substrates to optimize the reaction conditions. In order to fine-tune the reaction conditions, we examined the effects of temperature, reaction time, catalyst loading and solvent effects. At the end, it was found that the highest yield of the desired compound is obtained if the reaction performed at 100°C in microwave conditions during just 2 hours using DMSO as a solvent. Catalyst loading was 6.25 times lower than aldehyde amount. In addition to this, it was found that for purification of synthesized compounds no work-up procedure is needed—obtained precipitate is just washed with a bit of distilled water. Another advantage of the method is the possibility of regenerating of the catalyst using HPLC (acetonitrile-water). It was found that yields of the products didn't change noticeably even after 5 times of regeneration.

Subsequently, in order to study the scope of the method, the reaction was run using 2-hydroxy-5-nitrobenzaldehyde and 4-bromo-2-hydroxybenzaldehyde, which allow obtaining of new hydroxy substituted dihydropyrimidines (Scheme 2).



**Scheme 2.** Reactions of synthesis of compounds 1, 2 and 3

Considering the biological activity of dihydropyrimidines, obtained compounds were studied against opportunistic pathogenic yeast *Candida albicans*. The biological activities of compounds were studied by the method of zonal diffusion and disco-diffuse method (Table 1). Record of the results was carried out, comparing with control dishes without investigated compound (solution) and with the known drug Amphotericin B. It was determined that DMSO doesn't influence on *Candida albicans* and found that all investigated compounds showed a sufficiently high effect of the delay in the growth of a fungus by both methods, even better effect than antibiotic and, accordingly, can further act as candidates for the role of antifungal drugs.

**Table 1.** The biological activity of synthesized compounds and antibiotic

Investigated compounds	Microorganism	Concentration, µg/ml	Inhibition zone Φ, %		
			Disc-diffusion method, %	Zonal diffusion method, %	
				0.1 ml	0.2 ml
1	<i>Candida albicans</i>	15	58	61,8	66,7
2			75	84,2	87,1
3			89	92	94
Amphotericin B			30	41	46

## REFERENCES

- Rajni Gupta. Biological Significance of Nitrogen Containing Heterocyclic compounds - A Mini Review, International Journal of Computer Applications (0975 – 8887), vol.5, No.5, p. 18-23, 2015
- Suresh, S. Jagir, Sandhu, Past, Present and Future of the Biginelli Reaction: a Critical Perspective, ARKIVOC, 2012, pp. 66e133 (i).
- E. Klein, S. DeBonis, B. Thiede, D.A. Skoufias, F. Kozielski, L. Lebeau, Bioorg. Med. Chem. 15 (2007) 6474.
- H.Y.K. Kaan, V. Ulaganathan, O. Rath, H. Prokopcov, D. Dallinger, C.O. Kappe, F.J. Kozielski, Med. Chem. 53 (2010) 5676.
- C.M. Wright, R.J. Chovatiya, N.E. Jameson, D.M. Turner, G. Zhu, S. Werner, D. Huryn, M. Pipas, J.M. Billy, W. Day, P. Wip, J.L. Brodsky, Bioorg. Med. Chem. 16 (2008) 3291.
- O.C. Agbaje, O.O. Fadeyi, S.A. Fadeyi, L.E. Myles, C.O. Okoro, Bioorg. Med. Chem. Lett. 21 (2011) 989.
- B.R.P. Kumar, G. Sankar, R.B.N. Baig, S. Chandrashekar, Eur. J. Med. Chem. 44(2009) 4192.
- D.A. Ibrahim, A.M. El-Metwally, Eur. J. Med. Chem. 45 (2010) 1158.
- S.N. Mokale, S.S. Shinde, R.D. Elgire, J.N. Sangshetti, D.B. Shinde, Bioorg. Med. Chem. Lett. 20 (2010) 4424.
- S.S. Bahekar, D.B. Shinde, Bioorg. Med. Chem. Lett. 14 (2004) 1733.
- S.S. Bahekar, D.B. Shinde, Acta Pharm. 53 (2003) 223.

12. K.S. Atwal, G.C. Rovnyak, J. Schwartz, S. Moreland, A. Hedberg, J.Z. Gougoutas, M.F. Malley, D.M.J. Floyd, *Med. Chem.* 33 (1990) 1510.
13. I.S. Zorkun, S. Sarac, S. Celebib, K. Erolb, *Bioorg. Med. Chem.* 14 (2006) 8582.
14. R.V. Chikhale, R.P. Bhole, P.B. Khedekar, K.P. Bhusari, *Eur. J. Med. Chem.* 44(2009) 3645.
15. O. Alam, S.A. Khan, N. Siddiqui, W. Ahsan, S.P. Verma, S.J. Gilani, *Eur. J. Med. Chem.* 45 (2010) 5113.
16. C.A. Sehon, G.Z. Wang, A.Q. Viet, K.B. Goodman, S.E. Dowdell, P.A. Elkins, S.F. Semus, C. Evans, L.J. Jolivet, R.B. Kirkpatrick, E. Dul, S.S. Khandekar, T. Yi, L.L. Wright, G.K. Smith, D.J. Behm, R.J. Bentley, *Med. Chem.* 51 (2008) 6631.
17. A.D. Patil, N.V. Kumar, W.C. Kokke, M.F. Bean, A.J. Freger, C. Debrossi, S. Mai, A. Truneh, D.J. Faulkner, B. Carte, A.L. Breen, R.P. Hertzberg, R.K. Johnson, J.W. Westley, B.C.M.J. Potts, *Org. Chem.* 60 (1995) 1182.
18. R.W. Lewis, J. Mabry, J.G. Polisar, K.P. Eagen, B. Ganem, G.P. Hess, *Biochemistry* 49 (2010) 4841.
19. A.N. Chiang, J.-C. Valderramos, R. Balachandran, R.J. Chovatiya, B.P. Mead, C. Schneider, S.L. Bell, M.G. Klein, D.M. Huryn, X.S. Chen, B.W. Day, D.A. Fidock, P. Wipf, J.L. Brodsky, *Bioorg. Med. Chem.* 17 (2009) 1527.
20. S. Chitra, D. Devanathan, K. Pandiarajan, *Eur. J. Med. Chem.* 45 (2010) 367.
21. M.B. Deshmukh, S.M. Salunkhe, D.R. Patil, P.V. Anbhule, *Eur. J. Med. Chem.* 44(2009) 2651.
22. M. Kidwai, S. Saxena, M.K.R. Khan, S.S. Thukral, *Eur. J. Med. Chem.* 40 (2005) 816.
23. M. Ashok, B.S. Holla, N.S. Kumari, *Eur. J. Med. Chem.* 42 (2007) 380.
24. A.R. Trivedi, V.R. Bhuvra, B.H. Dholariya, D.K. Dodiya, V.B. Kataria, V.H. Shah, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 20 (2010) 6100.
25. B.K. Singh, M. Mishra, N. Saxena, G.P. Yadav, P.R. Maulik, M.K. Sahoo, R.L. Gaur, P.K. Murthy, R.P. Tripathi, *Eur. J. Med. Chem.* 43 (2008) 2717.
26. J.C. Barrow, P.G. Nantermet, H.G. Selnick, K.L. Glass, K.E. Rittle, K.F. Gilbert, T.G. Steele, C.F. Homnick, R.M. Freidinger, R.W. Ransom, P. Kling, D. Reiss, T.P. Broten, T.W. Schorn, R.S.L. Chang, S.S. O'Malley, T.V. Olah, J.D. Ellis, A. Barrish, K. Kassahun, P. Leppert, D. Nagarath-nam, C. Forray, *J. Med. Chem.* 43 (2000) 2703.
27. X. Zhu, G. Zhao, X. Zhou, X. Xu, G. Xia, Z. Zheng, L. Wang, X. Yang, S. Li, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 20 (2010) 299.
28. J. Lloyd, H.J. Finlay, K. Atwal, A. Kover, J. Prol, L. Yan, R. Bhandaru, W. Vaccaro, T. Huynh, C.S. Huang, M. Conder, T. Jenkins-West, H. Sun, D. Li, P. Levesque, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 19 (2009) 5469.
29. W. Vacarro, T. Huynh, J. Lloyd, K.S. Atwal, H.J. Finlay, P.C. Levesque, M.L. Conder, T. Jenkins-West, H. Shi, L. Sun, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 18(2008) 6381.
30. J. Lloyd, H.J. Finlay, W. Vacarro, T. Huynh, A. Kover, R. Bhandaru, L. Yan, K. Atwal, M.L. Conder, T. Jenkins-West, H. Shi, C. Huang, D. Li, H. Sun, P. Levesque, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 20 (2010) 1436.
31. G.C. Rovnyak, K.S. Atwal, A. Hedberg, S.D. Kimball, S. Moreland, J.Z. Gougoutas, B.C. O'Reilly, J. Schwartz, M.F. Malley, Dihydro-pyrimidine calcium channel blockers. 4. Basic 3-substituted-4-aryl-1,4-dihydropyrimidine-5-carboxylic acid esters. Potent antihypertensive agents, *J. Med. Chem.* 35 (17) (1992) 3254e3263, <http://dx.doi.org/10.1021/jm00095a023>.
32. C. Oliver Kappe, Recent Advances in the Biginelli Dihydropyrimidine Synthesis. New Tricks from an Old Dog, *Acc. Chem. Res.* 2000, 33, 12879-888, <https://doi.org/10.1021/ar000048h>
33. Jing X.; Li Z.; Pan X.; Wang Q.; Yan C.; Zhu H. *Synthetic Communications* 2009 vol. 39# 21, p. 3796 – 3803.
34. Svetlik, Jan; Hanus, Vladimir; Bella, Juraj. *Journal of Chemical Research, Miniprint* 1991# 1p. 101 – 114.
35. Rehani, R.; Shah, A. C.; Arya, V. P. *Indian Journal of Chemistry, Section B: Organic Chemistry Including Medicinal Chemistry* 1994 vol. 33# 8p. 775 – 778.
36. Anqi Wang, Xiang Liu, Zhongxing Sua and Huanwang Jing, New magnetic nanocomposites of ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as green solid acid catalysts in organic reactions, *Catal. Sci. Technol.*, 2014, 4, 71-80, 10.1039/C3CY00572K
37. C. Oliver Kappe, Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43, 6250-6284.

UOT - 547.141:547.539

## 1-(2,2-DIBROMOVINYL)-3-NITROBENZENIN KRISTAL QURULUŞU VƏ HİRŞFELD SƏTHİ ANALİZİ

Naile Ə. MEMMEDOVA

Bakı Dövlət Universiteti

namiqst@gmail.com

### XÜLASƏ

Son bir neçə ildə Hirşfeld səthlərinə əsaslanan üsullardan istifadə edərək molekulyar kristal quruluşların təhlili sürətlə inkişaf edib. Hirşfeld yanaşma molekullararası qarşılıqlı əlaqələrin tədqiqi üçün əlverişli vasitədir.  $C_8H_4Br_2NO_2$  molekulun quruluşlu 1-(2,2-dibromovinyl)-3-nitrobenzen maddəsi sintez edilmiş, mono kristal yetişdirilmiş və hirşfeld səth analizi aparılmışdır. Alınmış nəticələrə görə kristalın dizaynında molekullararası qarşılıqlı təsirlər nəticəsində atomlararası qarşılıqlı əlaqənin Hirşfeld səthinə verdiyi faizlə pay  $H \cdots H$  (5%),  $O \cdots H/H \cdots O$  (18,3%),  $O \cdots O$  (4,4%),  $N \cdots O/O \cdots N$  (1,9%),  $Br \cdots H/H \cdots Br$  (31,7%),  $Br \cdots C/C \cdots Br$  (4,6%),  $N \cdots H/H \cdots N$  (1,5%),  $C \cdots C$  (7,8%),  $C \cdots H/H \cdots C$  (12,8%),  $O \cdots Br/Br \cdots O$  (6,9%),  $Br \cdots Br$  (4,7%) şəklində göstərilmişdir. Kristal quruluşun yaranmasında  $Br \cdots O$ ,  $Br \cdots Br$  halogen rabitələrinin və  $O \cdots H$  hidrogen rabitələrinin rolu müəyyən edilmişdir. Hirşfeld səth analizi vasitəsi ilə  $Br \cdots O$ ,  $Br \cdots Br$  halogen rabitələrinin və  $O \cdots H$  hidrogen rabitələrinin quruluşun yaranmasında rolu olduğu müəyyən edilib. Məlum olub ki, bu əlaqələr gücün artması istiqamətində  $Br \cdots Br$ ,  $Br \cdots O$ ,  $O \cdots H$  kimi düzülürlər.

**Açar sözlər:** katalitik olefinləşmə, hirşfeld səth analizi, vinilbenzol, dibromvinil.

**PACS numbers:** 61.05.c, 61.66hq

### CRYSTAL EFFICIENCY AND HIRSFELD SALT ANALYSIS OF 1-(2,2-DIBROMOVINYL) -3-NITROBENZEN

#### ABSTRACT

Analysis of molecular crystals has been rapidly developing over the past few years by using Hirschfeld's surface-based methods. Hirschfeld's approach is a useful tool for the study of interactions between molecules. The structured 1-(2,2-dibromovinyl) -3-nitrobenzene substance of the  $C_8H_4Br_2NO_2$  molecule was synthesized, mono crystals cultivated and hirshfeld surface analysis was performed. According to the findings, the interactions between the intermolecular interactions on the Hirschfeld surface, as a result of interactions between the molecules in the crystal design, have a share of  $H \cdots H$  (5%),  $O \cdots H / H \cdots O$  (18.3%),  $O \cdots O$  (4.4%), (4,9%),  $Br \cdots H / H \cdots Br$  (31.7%),  $Br \cdots C / C \cdots Br$  (4.6%),  $N \cdots H / H \cdots N$  (1 (5%),  $C \cdots C$  (7.8%),  $C \cdots H / H \cdots C$  (12.8%),  $O \cdots Br / Br \cdots O$  (6.9%),  $Br \cdots Br$  (4.7%). Role of  $Br \cdots O$ ,  $Br \cdots Br$  halogen bonds and  $O \cdots H$  hydrogen bonds have been determined in the formation of crystal structure. Hirschfeld's surface analysis revealed that  $Br \cdots O$ ,  $Br \cdots Br$  halogen connections and  $O \cdots H$  hydrogen bonding were involved in the formation of structure. turned out that these relationships are like  $Br \cdots Br$ ,  $Br \cdots O$ ,  $O \cdots H$ , to increase power.

**Key words:** catalytic olefinization, hirshfeld surface analysis, vinylbenzene, dibromvinyl.

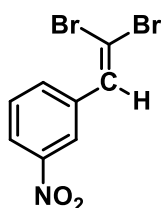
### ЭФФЕКТИВНОСТЬ КРИСТАЛЛА И СОЛНЕЧНОЙ АНАЛИЗ 1- (2,2-ДИБОМОВИНИЛ)-3-НИТРОБЕНЗЕНА РЕЗЮМЕ

В последние несколько лет анализ молекулярных кристаллов быстро развивался с использованием методов, основанных на поверхности Хирсфельда. Подход Хиршфельда является полезным инструментом для изучения взаимодействия между молекулами. Синтезировано структурированное 1- (2,2-дибромвинил) -3-нитробензолное вещество молекулы  $C_8H_4Br_2NO_2$ , выращены монокристаллы и проведен анализ поверхности Хиршфельда. Согласно полученным данным, взаимодействия между межмолекулярными взаимодействиями на поверхности Хиршфельда в результате взаимодействия между молекулами в кристаллическом дизайне имеют долю  $H \cdots H$  (5%),  $O \cdots H / H \cdots O$  (18,3%),  $O \cdots O$  (4,4%), (4,9%),  $Br = H / H = Br$  (31,7%),  $Br = C / C = Br$  (4,6%),  $N = H / H = N$  (1). (5%),  $C 2 C$  (7,8%),  $C H / H C$  (12,8%),  $O Br / Br 2 O$  (6,9%),  $Br Br$  (4,7). %, как указано. Установлена роль галогеновых связей  $Br-O$ ,  $Br-Br$  и водородных связей  $O-H$  в формировании кристаллической структуры. Поверхностный анализ Хиршфельда показал, что галогеновые соединения  $Br-O$ ,  $Br-Br$  и водородные связи  $O-H$  участвуют в формировании структуры. Оказалось, что эти отношения подобны  $Br Br Br$ ,  $Br \cdots O$ ,  $O \cdots H$ , чтобы увеличить мощность.

**Ключевые слова:** каталитическая olefinизация, анализ поверхности Хиршфельда, винилбензол, дибромвинил.

## Giriş

Son illər tərəfimizdən katalitik olefinləşmə reaksiyası şəraitində CuCl-un katalitik miqdarında dihalogeniazabutadienlərin sintezi həyata keçirilmişdir [1-10]. Alınmış birləşmələrin quruluşu RQA tədqiqat metodu vasitəsi ilə öyrənilmişdir. Birləşmələrdə Hirshfeld səth analizi aparılmışdır [11-12]. Son bir neçə ildə Hirshfeld səthlərinə əsaslanan vasitələrdən istifadə edərək molekulyar kristal quruluşların təhlili aktualığı ilə sürətlə inkişaf etdi [13-17]. Bu yanaşma molekullararası qarşılıqlı əlaqələrin tədqiqi üçün əlverişli vasitədir. Hirşfeld səthinin əsas üsulları birləşmələrdə molekulyar qarşılıqlı təsirlər arasında baş verən dəyişiklikləri göstərmək üçün xüsusilə uyğun görünür. Hirşfeld səth analiz vasitəsi ilə barmaq izi sahələri də təqiq edildi. Molekulyar Hirşfeld səth analizi vasitəsi ilə molekullar arasındakı kontaktlar araşdırıldı. Bütün bunları nəzərə alınaraq tərəfimizdən 1-(2,2-dibromovinil)-3-nitrobenzen birləşməsi sintez edildi və Hirşfeld səthi analizi öyrənildi.



## Təcrübi hissə

Kolbaya 1 mmol başlanğıc hidrazon, üzərinə 10-12 ml DMSO, daha sonra (290 mq; 1,25 mol/ekv) TMEDA əlavə edilir. Bundan sonra CuCl (6 mq; 3 mol %) əlavə edilir. Sonuncu olaraq CBr<sub>4</sub> (4-5 mol/ekv; 1.5 q) əlavə edilir. Maqnit qarışdırıcı işə salınır. Reaksiyanı NTX ilə yoxlayırıq. Adətən reaksiya 1,5-3 saata başa çatır. Reaksiya qarışığı ayırıcı qıfa keçirilir. 50-60 ml su əlavə edirik. Metilen xlorid (3\*15 ml) ilə ekstraksiya edilir. Üzvi faza (3\*50 ml) su ilə yuyulduqdan sonra bir dəfə də doymuş NaCl (1\*50 ml) məhlulu ilə yuyulur. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (MgSO<sub>4</sub>) ilə qurudulur, filtdən keçirilir və vakuumda rotor buxarlandırıcı ilə dixlormetan qovulur. Qalıq (elüent dixlormetan/heksanın 1:5) kalonka xromotoqrafiya üsulu ilə yenidən təmizlənir. Nazik təbəqəli xromotoqrafiya ilə ayırd edilmiş əsas reaksiya məhsulu olan fraksiyalar toplanaraq yenidən rotorda buxarlandırılmış və çıxım hesablanmışdır.

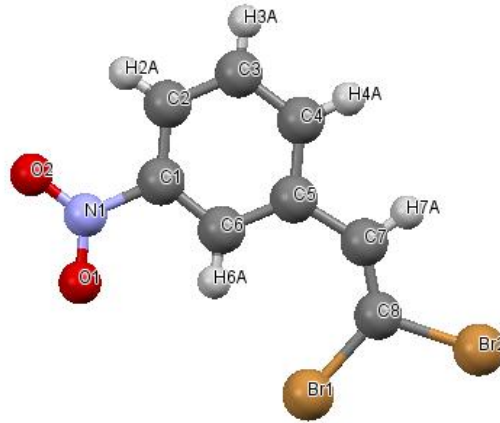
## Nəticələrin müzakirəsi

Aldığımız birləşmənin molekulyar konformasiyası demək olar ki müstəvi quruluşludur [şəkil 1]. Məlum olduğu kimi, üç nöqtədən yalnız bir müstəvi keçir. Deməli, üç atomdan bir müstəvi keçir və ona qonşu olan və onunla ortaq iki atoma malik digər bir üç atomdan da başqa bir müstəvi keçir. Həmin müstəvilərin kəsişmə bucağına dihedral bucaq deyilir. Aldığımız birləşmədəki bəzi torsion bucaqlar cədvəl 1-də verilib.

Cədvəl 1.

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Atom 4	Torsion bucaq (°)
O1	N1	C1	C2	-177.7
O1	N1	C1	C6	0.7
N1	C1	C2	C2	-1.7
N1	C1	C2	H2A	178.2
C2	C1	C6	C3	0.9
C5	C7	C8	C5	-0.6





Şəkil 1. Molekulun atomlarının işarələnməsi.

Cədvəl 2. Əsas qarşılıqlı əlaqələrin uzunluq ( $A^0$ ) və bucaqları ( $^0$ )

$D - X \cdots A$	$D - X$	$X \cdots A$	$\angle D - X \cdots A$
$C4 - H4 \cdots O2$	1.083	2.597	157.19
$C7 - H7 \cdots O2$	1.083	2.718	154.77

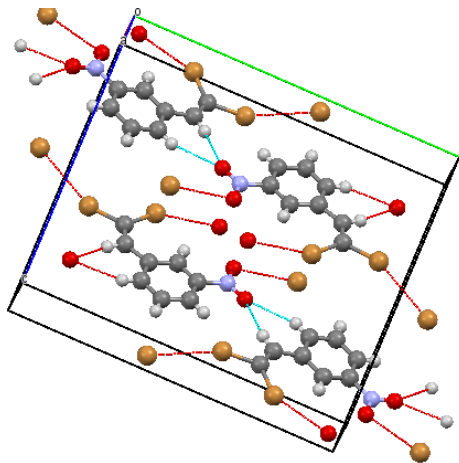
Cədvəl 3. Birləşmədə yaxın qarşılıqlı əlaqələr

Qarşılıqlı əlaqə	Məsafə ( $A^0$ )	Simmetriya əməliyyatı
$Br1 \cdots O1$	3.169	$-x, 1 - y, 1 - z$
$Br2 \cdots Br2$	3.529	$-x, 2 - y, 1 - z$

### Hirşfeld səthi analizi

Hirşfeld səthi və barmaq izi aldığımız birləşmənin kristalloqrafik informasiya faylına (CIF) əsaslanaraq *CrystalExplorer* programında çəkilib. Aldığımız birləşmənin  $d_{\text{nom}}-u$   $-0,1252A^0$  ilə  $1,0161A^0$  aralığında, əyriliyi  $-4,0000$  ilə  $-4,0000A^0$  aralığında dəyişir.

Bu kristalın quruluşun yaranmasında  $Br \cdots O$ ,  $Br \cdots Br$  halogen rabitələrinin və  $O \cdots H$  hidrogen rabitələrinin rolu var[şəkil 2].



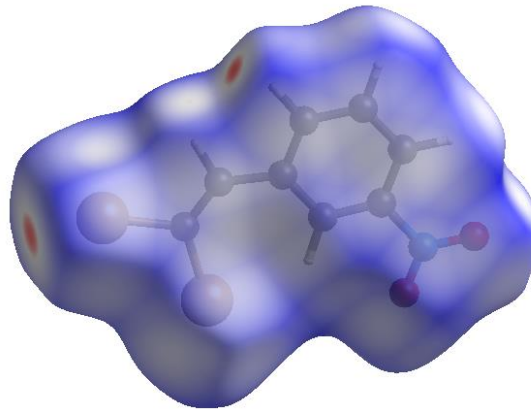
Şəkil 2. Kristaldakı qonşu molekulların bir-birinə yaxın olan atomları.

Hirşfeld səth analizində yaxın qarşılıqlı təsirlərin olduğu səth oblastı qırmızı rəngdə, uzaq qarşılıqlı təsirin olduğu səth oblastı mavi rəngdə və bunların arasındakı oblast isə ağ rəngdə göstərilir. Deməli, molekullarası qarşılıqlı təsirlərdə, atomlararası qarşılıqlı əlaqənin Hirşfeld səthinə verdiyi faizlə pay həmin qarşılıqlı təsir oblastının yaxın-uzaqlığını deyil, böyük-

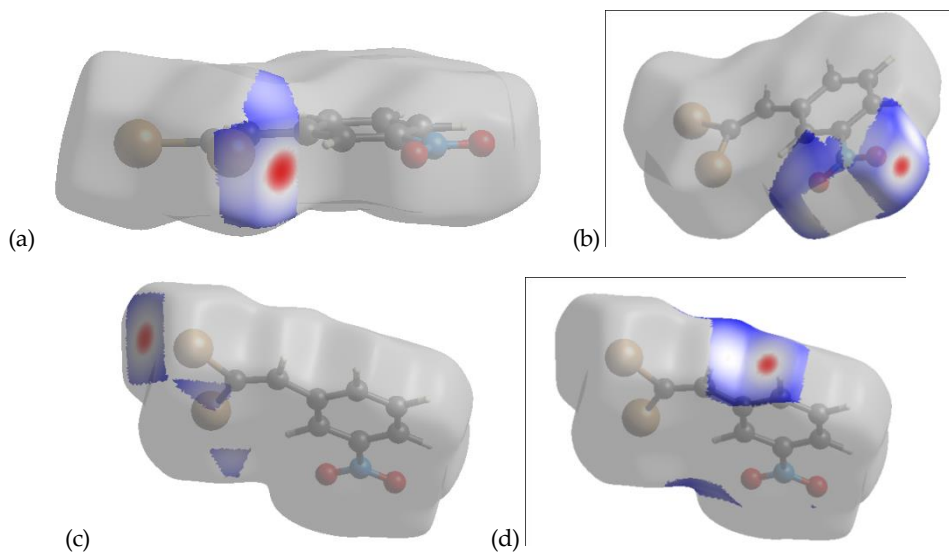
kiçikliyini xarakterizə edir ki, [cədvəl 5], güclü qarşılıqlı əlaqələr üçün tünd qırmızı, zəif qarşılıqlı əlaqələr üçün açıq qırmızı rəng alınır və mavi rəng isə qarşılıqlı əlaqənin olmadığını göstərir [şəkil 3, 4].

**Cədvəl 5.** Molekullarası qarşılıqlı təsirlərdə atomlararası qarşılıqlı əlaqənin Hirşfeld səthinə verdiyi faizlə pay.

Qarşılıqlı təsir	Faizlə pay
H···H	5
O···H/H···O	18.3
O···O	4.4
N···O/O···N	1.9
Br···H/H···Br	31.7
Br···C/C···Br	4.6
N···H/H···N	1.5
C···C	7.8
C···H/H···C	12.8
O···Br/Br···O	6.9
Br···Br	4.7

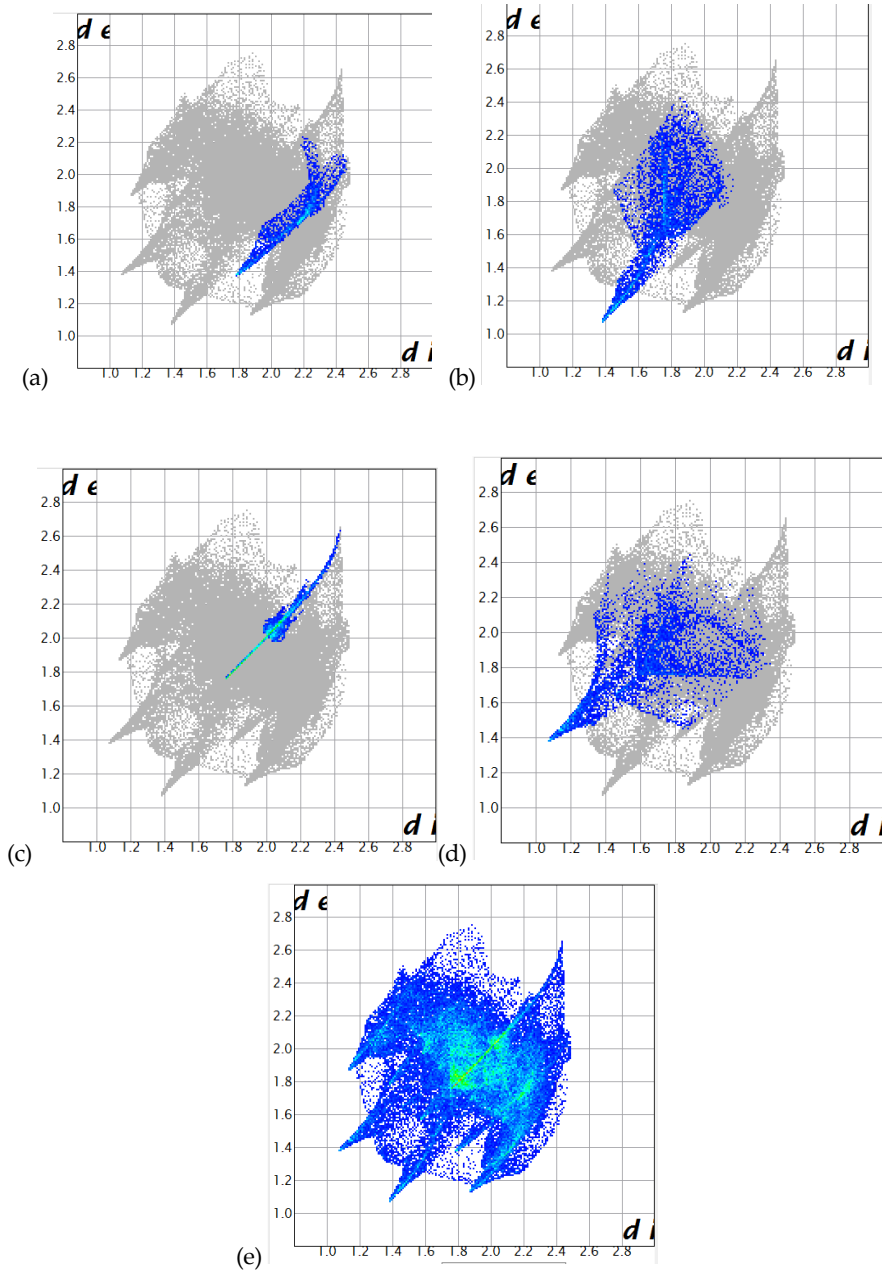


**Şəkil 3.** Aldığımız birləşmənin  $d_{norm}$ -nin  $-0,1252A^0$  –dən  $1,0161A^0$  –ə qədər olan intervalındakı üçölçülü Hirşfeld səthi.



**Şəkil 4.** Hirşfeld səthi: (a) Br···O, (b) O···H, (c) Br···Br, (d) H···O üçün.

Şəkil 5a-da göstərilmiş pikin iti olmaması Br...O halogen rabitəsinin güclü olmadığını göstərir. Şəkil 5b-də pikin nisbətən iti olması O...H hidrogen rabitəsinin nisbətən güclü olduğunu göstərir.



Şəkil 5. Qarşılıqlı təsirlərin barmaq izi (fingerprint): (a) Br...O, (b) O...H, (c) Br...Br, (d) H...O, (e) bütün qarşılıqlı təsirlər üçün

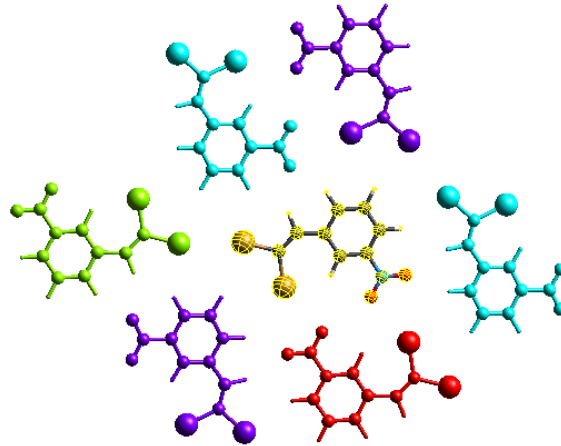
## Molekullarası qarşılıqlı təsir enerjiləri

İki molekulun molekullarası qarşılıqlı təsirinin enerjisi

$$E_{tam} = k_{elek}E_{elek} + k_{poly}E_{poly} + k_{disp}E_{disp} + k_{müb}E_{müb}$$

kimi hesablanır. Burada  $E_{elek}$  –molekullarası elektrostatik qarşılıqlı təsirin enerjisi,  $E_{poly}$  – molekullarası polyarlaşmış rabitələrin qarşılıqlı təsir enerjisi,  $E_{disp}$  – molekullarası dispersion qarşılıqlı təsirin enerjisi,  $E_{müb}$  –molekullarası mübadilə qarşılıqlı təsirin enerjisi,  $k$ -lar isə sabitlərdir.

İndi isə seçilmiş ixtiyari bir molekulun (Şəkil 5, sarı rəngli) qonşuluğundakı bütün molekullarla qarşılıqlı təsir enerjisinin hesablanmış qiymətlərini təqdim edək (Şəkil 6, Cystal Explorer, HF/3-21G modeli). Göründüyü kimi, seçilmiş molekulun "qırmızı rəngli" molekulda elektrostatik qarşılıqlı təsir enerjisi  $-9.6$  kc/mol-dur və bu elə,  $\text{Br}\cdots\text{O}$  əlaqəsinin enerjisidir. Həmçinin seçilmiş molekulun "açıq mavi" molekulda elektrostatik qarşılıqlı təsir enerjisi  $-16.3$  kc/mol-dur və bu,  $\text{O}\cdots\text{H}$  əlaqəsinin enerjisidir. Eynilə, seçilmiş molekulun "yaşıl rəngli" molekulda elektrostatik qarşılıqlı təsir enerjisi  $-1.4$  kc/mol-dur və bu,  $\text{Br}\cdots\text{Br}$  əlaqəsinin enerjisidir. Deməli, bu əlaqələr gücün artması istiqamətində  $\text{Br}\cdots\text{Br}$ ,  $\text{Br}\cdots\text{O}$ ,  $\text{O}\cdots\text{H}$  kimi düzülürlər [şəkil 6].



Şəkil 6. Seçilmiş (sarı rəngli) molekulun ətrafındakı molekullar müxtəlif rənglə göstərilib.

	N	Simm. əməliyyatı	R	Elektron sıxlığı	E_ele	E_pol	E_dis	E_müb	E_tam
	1	-x, -y, -z	7.39	HF/3-21G	-9.6	-4.4	-15.1	13.4	-15.3
	1	-x, -y, -z	10.05	HF/3-21G	-1.4	-0.2	-5.0	6.5	-0.9
	2	-x, y+1/2, -z+1/2	9.72	HF/3-21G	-16.3	-3.7	-12.7	9.1	-23.0
	2	x, -y+1/2, z+1/2	8.82	HF/3-21G	-2.0	-0.9	-9.0	4.6	-7.0

Şəkil 7. Seçilmiş molekulda digər rəngli molekullar arasında qarşılıqlı təsir enerjiləri (kc/mol) (Cədvəl Cystal Explorer programında HF/3-21G modelində hesablanıb).

Burada R-iki molekulun mərkəzi arasındakı məsafədir ( $A^0$ ). Molekulun mərkəzi dedikdə, həmin molekulun atomlarının koordinatlarının ortası nəzərdə tutulur, molekulun kütlə mərkəzi yox.

Hirfeld səth analizi vasitəsilə  $\text{Br}\cdots\text{O}$ ,  $\text{Br}\cdots\text{Br}$  halogen rabitələrinin və  $\text{O}\cdots\text{H}$  hidrogen rabitələrinin quruluşun yaranmasında rolu olduğu müəyyən edilib. Məlum olub ki, bu əlaqələr gücün artması istiqamətində  $\text{Br}\cdots\text{Br}$ ,  $\text{Br}\cdots\text{O}$ ,  $\text{O}\cdots\text{H}$  kimi düzülürlər. Həmçinin bu əlaqələrin həndəsəsi təqdim olunub.

#### ƏDƏBİYYAT SİYAHISI

1. A.M. Maharramov, N.G. Shikhaliev, A.V. Gurbanov, and others/ Halogen bonding in the synthesis and design of coordination and organometallic compounds, Non-covalent interactions in the synthesis and design of new compounds. Chapter 8. s.145-162, 2016
2. N.Q.Şixaliyev, N.V.Qurbanova, N.E.Əhmədova və başqaları/Benziliden-2-fenilhidrazindən katalitik olefinləşmə reaksiyası əsasında dihalogendiazadienlərin sintezi. Bakı Universiteti Xəbərləri, 2016. №3.s.5-12
3. N.G.Shikhaliev, N.F.Mikayılova, L.R.Huseynova and others/ Researching antimicrobial properties of dichloro diazabutadiene synthesized based- 4-chlorobenzaldehyde, Low dimensional systems, v 3 (1), 2019, p28-30

4. Namiq Q. Shikhaliyev, Flavien A. A. Toze, Sevim Türktekin Çelikesir and others/ Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of (E)-1-(4-chlorophenyl)-2-(2,2-dichloro-1-(4-fluorophenyl) ethenyl) diazene, Acta Crystallographic Communications E, 2019, E75, 465-469.
5. Namiq Q. Shikhaliyev, Khanim N.Bagirova, Mehmet Akkurt and others/ Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of (E)-1-(2,2-dichloro-1-(4-nitrophenyl)vinyli)-2-(4-fluorophenyl)diazene, Acta Crystallographic Communications E, 2019, E75, 237-241
6. Abel M. Maharramov, Namiq Q. Shixaliyev, Atash V. Gurbanov and others /Pnicogen, halogen and hydrogen bonds in (E)-1-(2,2-dichloro-1-(4-substitutedphenyl)vinyli)-2-(2-nitrophenyl)diazenes, Dyes ad Pigments, volume 159, december 2018, pages 135-141.
7. A.M.Maharramov, N.G.Shukhaliev, KH.N.Bagirova and others / Synthesis of dihalogen-diazadiene and farmazan derivatives in reaction the catalytic olefinization, Low dimensional systems, v 2 (1), 2018, p37-44
8. U.A.Hasanova , V.G.Nenajdenko, N.G.Shukhaliev. and others/ Synthesis and x-ray investigation of nitro, dichlorine derivatives of 1- (2,2-dichloro-1-phenylvinyli) -2-phenyldiazene by catalytic olefination reaction, Low dimensional systems, v 2 (1), 2018, p37-44.
9. N.Q. Şixaliyev, F.N. Musayev, V.G. Nenaydenko və başqaları/ Katalitik olefinləşmə reaksiyası əsasında benzoyaldehidi və bəzi törəmələrinin fenil-hidrazonlarından dioxordiaza-butadien strukturlu birləşmələrin sintezi, Kimya problemləri jurnalı, 2018 (16), 2, 230-238.
10. N.Q. Şixaliyev, N.V. Qurbanova, S.H. Muxtarova və başqaları / Benziliden-2-fenilhidrazindən katalitik olefinləşmə reaksiyası əsasında dihalogendiazadienlərin sintezi, Bakı Universiteti Xəbərləri, 2016, №3, s.5-12.
11. Khaoula Azouzi\*, Bisma Hamdi, Ridha Zouari and others/ Synthesis, structure and Hirshfeld surface analysis, vibrational and DFT investigation of (4-pyridine carboxylic acid) tetrachlorocuprate (II) monohydrate, Indian Academy of Sciences, 2017, Vol. 40, No. 2, pp. 289-299.
12. Hajlaoui S, Chaabane I, Oueslati A, Guidara K and Bulou A 2014 Spectrochim. Acta A 117 225
13. Chaabane I, Hlel F and Guidara K 2008 J. Alloys Compd. 461 495
14. Ben Bechir M, Karoui K, Tabellout M, Guidara K and Ben Rhaïem A 2014 J. Alloys Compd. 588 551
15. Karâa N, Hamdi B, Salah A and Zouari R 2012 J. Mol. Struct. 1013 168
16. (a) S.K. Seth, I. Saha, C. Estarellas, A. Frontera, T. Kar, S. Mukhopadhyay, Cryst. Growth Des. 11 (2011) 3250- 3265;
17. A.L. Rohl, M. Moret, W. Kaminsky, K. Claborn, J.J. Mckinnon, B. Kahr, Cryst. Growth Des. 8 (2008) 4517-4525

UOT:

PACS: 84.60.Jt; 73.50.Pz; 79.60.Jv

## SEM AND EDS INVESTIGATION OF C-SI/PS (OR PSCD) WAFERS

**Kh.M. AHMEDOVA**

Baku State University,

Az1148, Z.Khalilov str., 23,

Baku, AZERBAIJAN

*xumar90@gmail.com, mhhuseyng@bsu.edu.az*

### ABSTRACT

Nanostructure porous silicon layers with systematically varied pore size of 8-70 nm were fabricated onto the p-type c-Si wafers with (100) orientation using electrochemical anodizing method from HF+ethanol and HF+ethanol+CdCl<sub>2</sub> solutions (respectively, PS and PSCD hereafter). The morphological properties of the PS and PSCD layers were studied by scan electron microscopy (SEM).

**Keywords:** porous silicon, electrochemistry, nanostructure, thin film, photo-sensors, gas-sensors.

### СЭМ И ЭДС ИССЛЕДОВАНИЕ СЛОЕВ C-SI/PS (ИЛИ PSCD)

### РЕЗЮМЕ

Наноструктурные слои пористого кремния с систематически варьируемым размером пор 8-70 нм были получены на поверхности пластинах c-Si p-типа с ориентацией (100) с методом электрохимического анодирования из растворов HF + этанол и HF + этанол + CdCl<sub>2</sub> (соответственно, PS и PSCD). Морфологические свойства слоев PS и PSCD были изучены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

**Ключевые слова:** пористый кремний, электрохимия, наноструктура, тонкая пленка, фото-сенсор, газовый сенсор.

### C-SI/PS (VƏ YA PSCD) LAYLARININ SEM VƏ EDS TƏDQIQI

### XÜLASƏ

Sistematik şəkildə dəyişdirilmiş 8-70 nm ölçülü məsamələrə malik nanoquruluşlu məsaməli silisium layları HF+etanol və HF+etanol+CdCl<sub>2</sub> məhlullarından (uyğun olaraq PS və PSCD) elektrokimləyi anodlaşma metodu ilə (100) oriyentasiyalı p-tip c-Si lövhələri üzərində alınmışdır. PS və PSCD laylarının morfoloji xassələri SEM mikroskopiyası ilə tədqiq edilmişdir.

**Açar sözlər:** məsaməli silisium, elektrokimya, nanostruktur, nazik təbəqə, fotosensor, qaz sensoru.

## Introduction

Anodic polarization of c-Si in hydrofluoric acid solutions, a controlled network of pores of various morphology, size and orientation is formed. It is generally known that the surface modification of the silicon wafer plays a major role in the sensitivity enhancement of gas- and photo- sensors [1, 2, 7]. So, the porous surface of silicon layers participates in the processes of light absorption, gases adsorption and desorption. The surface roughness and low effective refractive index which can reduce reflection losses of sunlight radiation are the primary benefits offered by PS over c-Si [3-5]. A highly porous PS layer can enhance the efficiency of solar cells by increasing light trapping in the active region [6], solves the lattice mismatches problem, and surface reflection is also corrected due to the refractive index of silicon as reported by several other authors [7-10]. So, PS has disadvantages, also. The surface of the PS was covered with Si-H<sub>x</sub> bond groups immediately after the deposition. In the process of storage in air, the Si-H<sub>x</sub> bond groups are replaced by Si-O<sub>x</sub> bond groups and ultimately, silicon nanocrystallites are covered by

an amorphous layer which is the main reason for the instability and degradation of all electrical, photovoltaic, photoluminescent and sensor devices based on PS. There are various technological methods used for the passivating of the PS surface. For example, in [11], the passivating of PS was performed at the excretory hydrogen plasma. Passivating of PS can also be done by inserting different elements into the matrix. For example, in [12], the author's employed carbohydrate solutions in the PS matrix and then tried to carbide the matrix by thermal annealing. The authors have chosen sucrose as a conventional carbohydrate product. In some cases, the process of passage of hydrogen and oxygen in the PS was carried out directly with the deposition process. For this purpose, various salts (AuCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, NaNO<sub>2</sub>, KIO<sub>3</sub>, CrO<sub>3</sub>, etc.) were added to the solution in the deposition process [13-15]. In [13, 14], gold and iron chloride salts were added at different concentrations during the dissolution of PS. The main purpose of the study was to replace the non-stable Si-H<sub>x</sub> complexes by Si-Au or Si-Fe stable bonds. It has been established that anodizing in a metallic atmosphere not only stabilizes, but also improves the electrical and optical parameters of PS.

Therefore, for the purpose of comparison, the results of investigations of the morphological, electrical and photoelectrical parameters of heterojunctions p-Si/CdS based on PS [16] and PSCD are considered in this paper.

## **Experiment**

P-type single-crystal Si wafer with orientation of (100), resistivity of 0.01-2.5 Ohm×cm and thickness of 0.2-0.6 μm was etched through an electrochemical process to produce the porous structure. Before anodizing, the c-Si surface was cleaned from the SiO<sub>2</sub> oxide layer as well as contaminants, in an aqueous solution of hydrofluoric acid (HF), washed with de-ionized water at a temperature of 80°C and ethyl alcohol, and then, dried in air. Anodizing of the c-Si substrate surface was carried out in a Teflon chamber with a platinum cathode. HF:ethanol (1:1) solutions with and without CdCl<sub>2</sub> (aqueous solution of CdCl<sub>2</sub> in 10:1 concentration was added to solution) were used for the formation of porous silicon. The anodizing current was 40-70 mA/cm<sup>2</sup>. Depending on the anodizing time (30-1800 seconds) and potential in solutions, PS layers (prepared from solution without CdCl<sub>2</sub>) and PSCD layers (prepared from solution with CdCl<sub>2</sub>) with the pore sizes of 8-70 nm was prepared on the c-Si surface.

## **Results and discussion**

Figure 1(a) illustrates the SEM images for PS surface formed at anodizing potential of 20V, current of 10-40 mA/cm<sup>2</sup> and time of 1800 sec. As can be seen from the figure, only non-homogeneously distributed cavities are formed on the surface of the p-Si surface, after the anodizing in solution without CdCl<sub>2</sub>. Only in some parts of the surface appear the pore cores.

EDS spectrum show a very small amount of hydrogen in surface of this samples (Figure 1(b)). This fact proves only electro-polishing of the c-Si surface in HF+H<sub>2</sub>O+ethanol solution at low anode potentials.

Unlike that, SEM images for PSCD layers, formed at anodizing potential of 20V and current of 40 mA/cm<sup>2</sup> in HF+CdCl<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O+ethanol solution, show pores with very small dimension on the surface (Figure 2(a)). EDS spectrums confirm that Cd and hydrogen are on the surface of the layers (Figure 2(b)). The results show that Cd<sup>2+</sup> ions together with Si<sup>2+</sup> participate in charge exchange and accelerate the formation of initial growing piths on c-Si surface.

As a result, along with Si, cadmium atoms also deposits at bottom and inside walls of the pores, causing the reduction of non-stable Si-H<sub>x</sub> bonds concentration and their replacement by Si-Cd bonds. Subsequently, the neutralizing Cd atoms in the pores as a result of the charge exchange determine the structure of the pores. EDS spectrum of PSCD layers indicates the presence of Cd atoms on the pores.

Increasing the anode potential up to 25-30 V (at current of 10-40 mA/cm<sup>2</sup>) changes the nature of the anodizing– formation of pores is accelerating. SEM images show oval or spherical pores, which distributed non-homogeneously on the surface for PS samples (Figure 3(a)). The average dimensions of spherical shaped pores were about 7-30 nm, and dimensions of oval shaped pores were about 10-110 nm. Distribution of such pores on PS surface may due to an irregular distribution of the anode current at Si-electrolyte boundary, or, relative weakening of the Si<sup>2+</sup> ions neutralization process because of "charge deficiency" in certain parts of the surface.

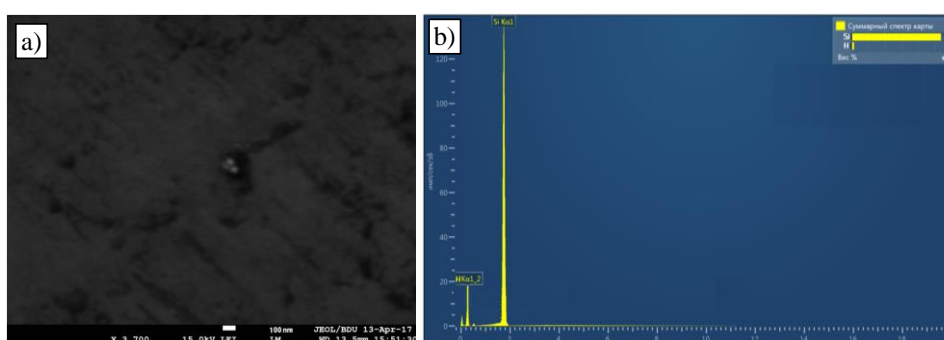


Figure 1. SEM image (a) and EDS spectrum (b) of the PS samples prepared at anodizing voltage of 20 V and current of 40 mA/cm<sup>2</sup>.

EDS spectrums show the oxygen in PS layers after the keeping in open air (Figure 3(b)). True, the PS samples also have Si-H<sub>x</sub> bonds, but the unstable bonds leads to degradation of parameters of the devices (gas sensors and solar cells). Si-O<sub>x</sub> bonds leads also to increase the PS resistivity.

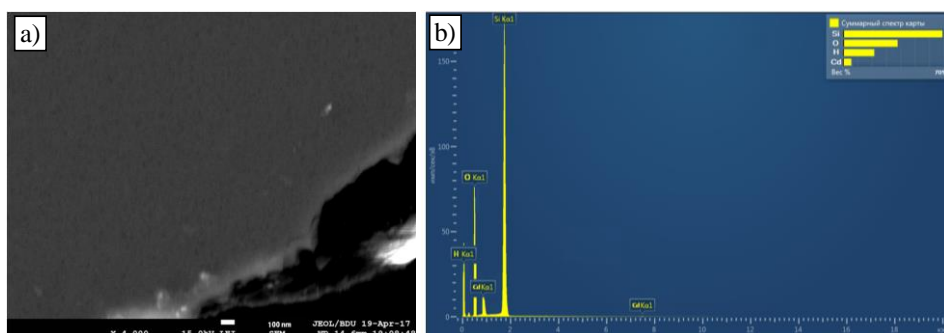


Figure 2. SEM image (a) and EDS spectrum (b) of the PSCD samples prepared at anodizing voltage of 20 V and current of 40 mA/cm<sup>2</sup>.

SEM investigations show that, unlike PS layers, pores in PSCD layers, prepared at anodizing voltage of 30 V, are distributed homogeneously and almost show spherical form cavities (Figure 4(a)). The subsequent increase of anode voltage (up to 40V) almost does not change the size (Table 1) and shape of the pores. This fact show, that the Cd<sup>2+</sup> ions promotes to uniform distribution of charges and anode voltage across the entire surface at the silicon-electrolyte interface. Uniformly distribution of voltage on the silicon surface results to formation of pores with spherical shape. It is established that the size of the pores can be regulated only by



anodizing current (Table 1). EDS spectrums testify an increase of Cd and decrease of oxygen concentrations in pores (Figure 4(b)).

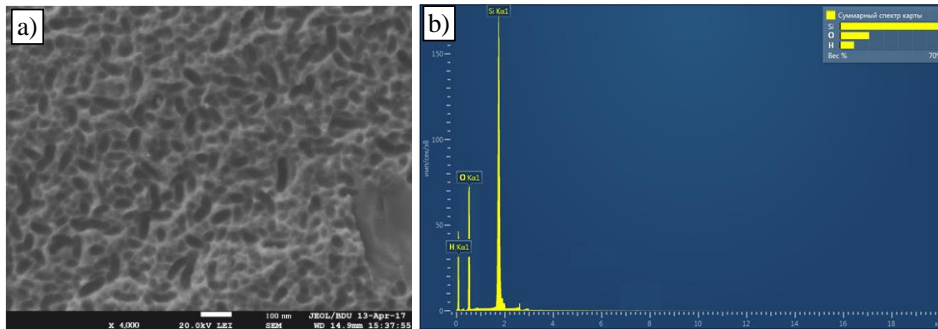


Figure 3. SEM image (a) and EDS spectrum (b) of the PS samples prepared at anodizing voltage of 30 V and current of 40 mA/cm<sup>2</sup>.

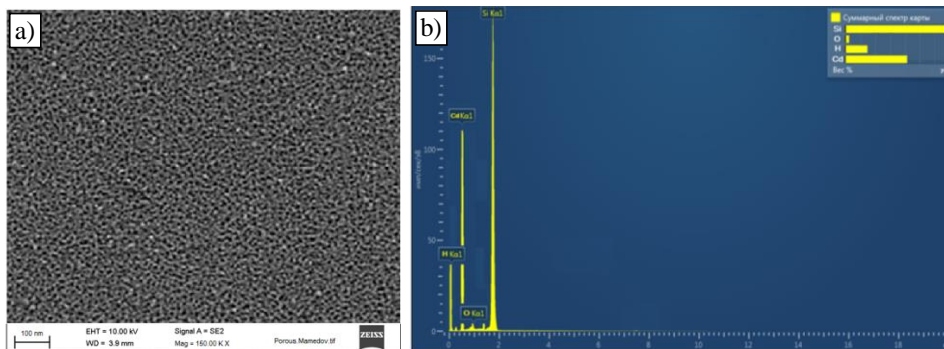


Figure 4. SEM image (a) and EDS spectrum (b) of the PSCD samples prepared at anodizing voltage of 30 V and current of 40 mA/cm<sup>2</sup>.

Table 1. Anodizing parameters of PSCD layers

Samples	Anodizing voltage (V)	Anodizing current density (mA/cm <sup>2</sup> )	Anodizing time (s)	Pore sizes (nm)
PSCD1	30	40	1800	8÷11
PSCD2	30	55	1800	10÷16
PSCD3	30	70	1800	30÷70
PSCD2	34	55	1800	10÷15
PSCD2	36	55	1800	11÷17
PSCD2	40	55	1800	10÷19
PSCD2	30	55	1200	9÷16
PSCD2	30	55	400	10÷17

## Conclusions

SEM images confirmed that the morphological and stability properties of PS and PSCD layers are governed by the anodizing regime

## REFERENCES

- [1] Nalin HM, Jibinlal A, Divesh NS. Application of porous silicon in solar cell. AIP Conference Proceedings.1961: 030019. 2018
- [2] Giuseppe B, Porous Silicon Gas Sensing. In: Canham L, editor. Handbook of Porous Silicon. Springer; p.1-12, 2014
- [3] Santinacci L, Gonçalves A, Simon N, Etcheberry A. Electrochemical and optical characterizations of anodic porous n-InP(1 0 0) layers. Electrochimica Acta. vol.56, p. 878-888, 2010
- [4] Raid AI, Alwan MA, Ahmed SA. Preparation and characteristics study of nano-porous silicon UV photodetector. Appl. Nanoscience.vol. 7, p.9-15. 2016;

- [5] Naser MA, Al-Dourib Y., Alwan MA, Allaa AJ, Ghassan EA. Characteristics of Nanostructure Silicon Photodiode Using Laser Assisted Etching. *Procedia Engineering*. vol.53, p. 393-399, 2013
- [6] Oh D, Kim TW, Cho W, Kwack KD. Effects of a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> treatment on the optical properties in porous Si layers and electrical properties of diode devices fabricated with a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> treated porous Si layer. *J. Ceram. Process. Res.* vol.9, p.57-60, 2008
- [7] Granitzer P, Rumpf K. Porous Silicon—A Versatile Host Material. *Materials*. Vol.3, p.943-998,2010
- [8] Korotcenkov G, editor. *Porous Silicon: From Formation to Application*. Vol. 1: Formation and Properties. Taylor and Francis Group: CRC Press; 432 p. 2015
- [9] Korotcenkov G, editor. *Porous Silicon: From Formation to Application*. Vol. 2: Biomedical and Sensor Applications. Taylor and Francis Group: CRC Press; p. 424,2016
- [10] Korotcenkov G, editor. *Porous Silicon: From Formation to Application: Microelectronics, Optoelectronics and Energy Technology Applications*. Taylor and Francis Group: CRC Press; vol. 3,p. 430, 2016.
- [11] Venger EF, Holiney RY, Matveeva LA, Vasin AV. The influence of hydrogen plasma on the spectrum of electromotive reflections and the spectrum of electronic states of porous silicon. *Semiconductors*. vol.37, p.103-107, 2003
- [12] Sreseli O.M, Goryachev D.N, Osipov V.Y, Belyakov L.V, Vul S.P, Serenkov I.T, Sakharov V.I, Vul A.Y. Preparation and study of carbidized porous silicon. *Semiconductors*. vol.36, p.574-580,2002
- [13] Primachenko V.E, Kononets J.F, Bulakh B.M, Venger EF, Kaganovich ÉB, Kizyak I.M, Kirillova S.I, Manoilov É.G, Tsyrukunov Y.A. The electronic and emissive properties of Au-doped porous silicon. *Semiconductors*. vol.39, p.565-571, 2005
- [14] Shevchenko O.Yu, Goryachev D.N, Belyakov L.V, Sresli O.M. Optical properties of iron-passivated nanoporous silicon. *Semiconductors*. vol.44, p.642-646. 2010
- [15] Xu Y.K, Adachi S. Properties of light-emitting porous silicon photoetched in aqueous HF/FeCl<sub>3</sub>solution. *Journal of Applied Physics*. vol.101 №10, p.103509,2007
- [16] Mamedov H.M, Muradov M.B, Konya Z, Kukovecz A, Kordas K, Shah S.I, Mamedova V.C, Ahmedova K.M, Tagiyev E.B, Mamedov V.U. Fabrication and characterization of c-Si/Porous-Si/CdS/Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>O heterojunctions for applications in nanostructured solar cells. *Photonics Letters of Poland*. vol. 10, p. 73-75, 2018

UOT:

## ELECTRICAL AND PHOTOELECTRICAL PROPERTIES OF Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O FILMS

V.J. MAMMADOVA

*Baku State University, Z. Khalilov str., 23, AZ1148,*

*Baku, Azerbaijan*

*mvusala@yandex.ru*

BAKU / AZERBAIJAN

### ABSTRACT

In this paper, films of Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O with different composition were prepared by the method of electrochemical deposition from an aqueous solution onto the surface of Mo substrates. Effect of technological and heat treatment regimes on the electrical and photoelectric properties of films are investigated. It was found that the electrical and photoelectric parameters of Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O films can be controlled by the optimal deposition potential regime and film composition.

**Keywords:** thin films, electrochemical deposition, electrical properties, heat treatment.

**PACS:** 78.40. Fy 82.45.-h. 78.20.-e78. 66.-w

### ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O

#### РЕЗЮМЕ

В работе пленки Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O различного состава, методом электрохимического осаждения из водного раствора были получены на поверхности подложек Mo. Исследованы влияния режимов технологической и термической обработки на электрические и фотоэлектрические свойства пленок. Установлено, было что электрические и фотоэлектрические параметры пленок Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O могут контролироваться оптимальным режимом потенциала осаждения и состава пленок.

**Ключевые слова:** тонкие пленки, электрохимическое осаждение, электрические свойства, термическая обработка.

**PACS:** 78.40. Fy 82.45.-h. 78.20.-e78. 66.-w

### Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O NAZIK TƏBƏQƏLƏRİNİN ELEKTRİK VƏ FOTOELEKTRİK XASSƏLƏRİ

#### XÜLASƏ

İşdə müxtəlif tərkibli Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O nazik təbəqələri sulu məhluldan elektrokimyəvi çökdürmə metodu ilə Mo altlıqlar üzərində alınmışdır. Nazik təbəqələrin elektrik və fotoelektrik xassələrinə texnoloji və termik işlənmə rejimlərinin təsiri tədqiq edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O nazik təbəqələrinin elektrik və fotoelektrik parametrləri çökdürülmə potensialı, təbəqələrin tərkibi və Tİ-nin optimal rejiminin seçilməsi ilə idarə oluna bilər.

**Açar sözlər:** nazik təbəqə, elektrokimyəvi çökdürmə, katod potensialı, elektrik xassələri, termik işlənmə.

**PACS:** 78.40. Fy 82.45.-h. 78.20.-e78. 66.-w

### Giriş

Otaq temperaturunda  $E_g=3.36$  eV qadağan olunmuş zolağa malik ZnO şəffaf yarımkəçirici nazik təbəqələri hazırda ultrabənövşəyi (UB), mavi, yaşıl və ağ işıq diodlarında, həmçinin günəş energetikasında geniş tətbiqinə görə öz analoqlarından (GaN) heç də geri qalmır [1-3]. Belə ki, Ga təbiətdə nadir tapılan element olduğu halda, Zn geniş yayılmışdır. ZnO nazik təbəqələri kimyəvi cəhətdən dayanıqlı olması ilə bərabər, istehsal texnologiyası ucuzdur və zəhərli deyil.

Düz zolaqlı CdO keçirici nazik təbəqələri isə ZnO- dən fərqli olaraq spektrin görünən oblastında ( $E_g=2.5$  eV) şəffafdır. Onların elektrik və optik xassələrinin geniş temperatur intervalında tədqiq edilmiş, günəş energetikasında, qaz sensorlarında, habelə, kiçik müqavimətli rezistorlar kimi tətbiq imkanları araşdırılmışdır [4,5]. ZnO- lə müqayisədə (90 %) CdO təbəqələrinin görünən oblastda optik buraxması azdır (60-70 %). Lakin alçaq omlu olması nazik təbəqələrinin tətbiq imkanlarını artırır.

ZnO və CdO nazik təbəqələrinin ayrılıqda hər birinin üstün cəhətlərinin və parametrlərinin stabilliyinin artırılması və çatışmayan cəhətlərinin azaldılması yollarının müəyyən edilməsi məqsədilə işdə elektrokimyəvi çökdürülmə üsulu ilə Mo altlıqlar üzərində alınmış  $Cd_{1-x}Zn_xO$  nazik təbəqələrinin elektrik və fotoelektrik xassələri texnoloji və termik işlənmə rejimləri və təbəqələrin tərkibindən asılı olaraq tədqiq edilmişdir.

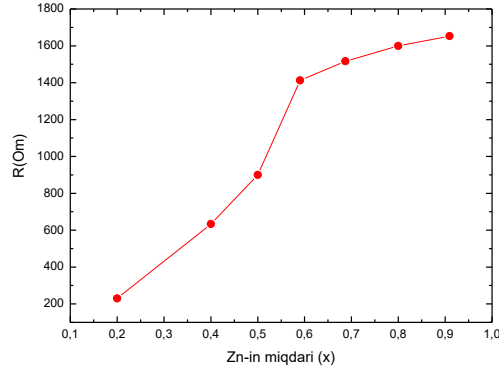
## Eksperiment

Elektrik xassələrinin tədqiqi zamanı Mo altlıqlar (1 mm qalınlıqlı Mo folqalar) üzərində alınmış nazik təbəqələr istifadə edilmişdir. Mo çətin əriyən metallar qrupuna aid olduğundan yüksək temperaturlara qədər qızdırılma zamanı özünü inert material kimi aparır ki, bu da həm altlıq maddəsinin təbəqəyə diffuziyasının ehtimalını azaltmağa, həm texnoloji cəhətdən istənilən forma və ölçüdə nümunələri əldə etməyə, həm də onlardan omik elektrik kontaktı kimi istifadə etməyə imkan vermişdir. Elektrik xassələrinin tədqiqi zamanı çökdürülmə potensialının -0.8 V; -0.9 V; -1.2 V; -1.28 V və -1.35 V qiymətlərində alınmış 800 nm qalınlıqlı  $Cd_{1-x}Zn_xO$  ( $0.2 \leq x \leq 0.9$ ) nazik təbəqələrindən istifadə edilmişdir. Nazik təbəqə tərəfdən omik elektrik kontaktı kimi, vakuumba buxarlanma üsulu ilə alınmış Ag kontaktları tətbiq edilmişdir. Qaranlıq müqavimətinin ölçülməsi zamanı ikikontaktlı üsuldən istifadə edilmişdir. Tədqiqatlar 300-500 K temperatur intervalında  $\approx 0.3$  sm<sup>2</sup> (3×10 mm) sahəyə malik nazik təbəqələrdə həyata keçirilmişdir.

$Cd_{1-x}Zn_xO$  ( $x=0.1; 0.2; 0.3; 0.4$ ) nazik təbəqələri sulu məhluldan katod çökdürmə metodu ilə Mo altlıqları üzərində alınmışdır. Anod materialı kimi reaksiyada qrafit elektrodlardan istifadə edilmişdir. Reaksiya məhlulunun turşuluğu azot turşusunun əlavə edilməsi ilə idarə edilmişdir (pH=3-5). Çökdürülmədə  $Zn(NO_3)_2 + Cd(NO_3)_2 + KNO_3 + H_2O$  sulu məhlulundan istifadə edilmişdir. Çökdürülmə otaq temperaturunda və 70-80°C temperaturda aparılmışdır.

## Eksperimental nəticələr və onların izahı

Müəyyən olunmuşdur ki, tərkibdə Zn-in miqdarının  $x=0.6$ -ya qədər artması ilə nazik təbəqələrin müqaviməti kəskin olaraq artır, lakin Zn-in sonrakı artımlarında ( $0.6 \leq x \leq 0.9$ ) xüsusi müqavimət çox zəif dəyişir (şəkil 1). Nazik təbəqələrdə müqavimətin tərkibdən asılı olaraq bu cür dəyişməsinə donor/akseptor ( $N_d/N_a$ ) konsentrasiyalarının nisbətindən qeyri-monoton dəyişməsi ilə izah etmək olar. Belə ki, bilavasitə çökdürülmədən sonra təbəqələrin səthində və həcmində reaksiyaya girməmiş nitrat duzları artıqlarının və səthə absorbsiya edən oksigenin miqdarı təbəqələrin müqavimətinə bilavasitə təsir edir. Əlbəttə, təbəqələrin tərkibində Zn-in miqdarının artması ilə müqavimətin artması aydın prosesdir. Zn-in miqdarının  $x=0.6$ -ya qədər qiymətlərində çökdürülmə potensialının optimal qiymətinin seçilməsinə baxmayaraq CdO-ZnO sistemində dominant rol məhz CdO oynayır. CdO-in ZnO-ə nisbətən o qədər də təkmil kristal quruluşa malik olmaması, səthdə qeyri-stabil reaksiya məhsullarının artıqlığının qalmasına və oksigenin asanlıqla absorbsiyasına səbəb olur.

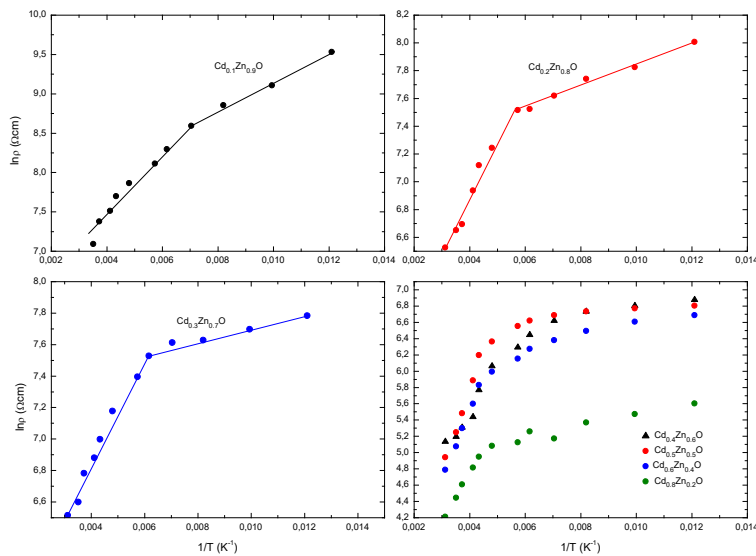


Şəkil 1. 2×2 mm ölçülü və 0.8 mkm qalınlıqlı Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O təbəqələrinin müqavimətinin Zn-in konsentrasiyasından asılılığı.

Katod çökdürülmə potensialının optimal -1.28 V qiymətində çökdürülmüş müxtəli tərkibli Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O təbəqələrinin xüsusi elektrik müqavimətinin yarımloqarifmik miqyasda temperatur asılılıqları tədqiq edilmişdir. Şəkil 2-dən görüldüyü kimi bütün tərkib təbəqələrdə qaranlıq müqavimətinin temperaturdan asılılıqları iki hissədən ibarət olub və eksponensial qanuna tabedir:

$$\rho_q(T) = \rho_0 \exp(E/kT) \quad (1)$$

Təbəqələrdə temperaturla əlaqədar olan fiziki və kimyəvi proseslərin baş verməməsi, digər sözlə bu proseslərə uyğun aktivləşmə enerjilərini hesablamaq üçün tədqiqatlar maye azot temperaturundan başlayaraq otaq temperaturuna qədər aparılmışdır. Şəkildən görüldüyü kimi  $\ln \rho = f(1/T)$  asılılıqlarında kiçik temperaturalara ( $\leq 170$  K) uyğun hissələrin meyli bütün tərkib təbəqələr üçün (təbəqənin vahid həndəsi ölçüsü üçün) demək olar ki, eynidir. Bu hissəyə uyğun aktivləşmə enerjisinin qiyməti  $E_1 = 0.28-0.31$  eV təşkil edir ki, bu da metal hidrok-sidlərinə və oksigenin desorbsiyasına uyğun olan enerjidir. Elmi ədəbiyyatda oksigen üçün aktivləşmə enerjisinin qiyməti 0.11-0.19 eV müəyyən edilir. Bizim tədqiqatlarda alınan qiymətin nisbətən böyük olması həm metal hidrok-sidlərinin, həm də oksigenin eyni anda desorbsiyası ilə əlaqədar ola bilər. Yəni, metal hidrok-sidləri üçün aktivləşmə enerjisi 0.12-0.14 eV təşkil edir.



Şəkil 2. Bilavasitə çökdürülmədən sonra Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O təbəqələrinin xüsusi elektrik müqavimətinin temperatur asılılıqları.

Şəkildən görüldüyü kimi nisbətən yuxarı temperaturlarda qrafiklərin meyilləri təbəqələrin tərkibinin dəyişməsi ilə fərqlənir (cədvəl 1). Tərkibdə Zn-in konsentrasiyasının  $x=0.6$ -ya qədər artması ilə aktivləşmə enerjisinin qiyməti azalır və daha böyük konsentrasiyalarda demək olar ki, sabit qalır. Bu fakt bir daha Zn-in yüksək konsentrasiyalarında nazik təbəqələrin səthində metal hidrokidlərinin və reaksiyaya girməmiş metal artıqlıqlarının konsentrasiyasının az olmasına dəlalət edir. Ümumi halda, qaranlıq müqavimətinin aktivləşmə xüsusiyyətinə malik olması elektrokimyəvi çökdürülmə üsulu ilə alınmış  $Cd_{1-x}Zn_xO$  təbəqələrinin yarımkeçirici xüsusiyyətinə malik olmasını bir daha təsdiq edir.

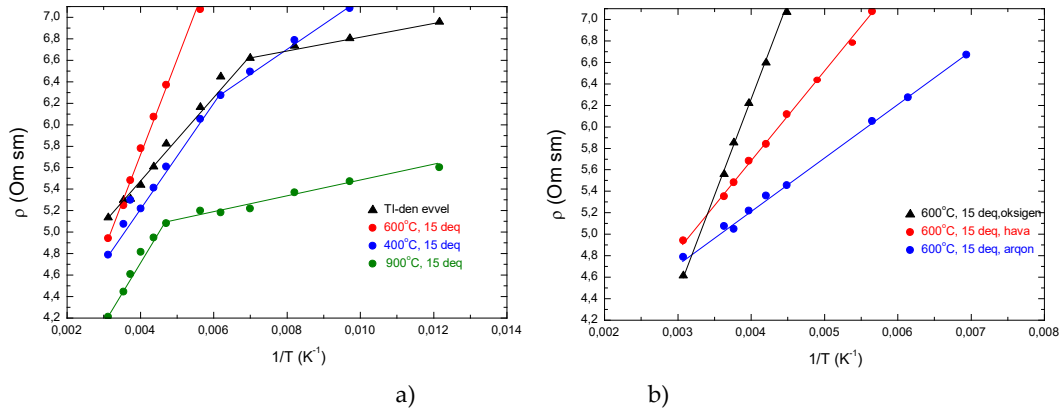
Cədvəl 1.

Nümunələr	$E_1$ (eV)	$E_2$ (eV)
$Cd_{0.8}Zn_{0.2}O$	0.28	0.092
$Cd_{0.6}Zn_{0.4}O$	0.286	0.084
$Cd_{0.5}Zn_{0.5}O$	0.292	0.064
$Cd_{0.4}Zn_{0.6}O$	0.298	0.059
$Cd_{0.3}Zn_{0.7}O$	0.301	0.054
$Cd_{0.1}Zn_{0.9}O$	0.311	0.055

Termik işlənmə zamanı nazik təbəqələrin elektrik parametrləri kəskin olaraq dəyişir. Belə ki, təbəqələrin xüsusi elektrik müqavimətinin temperatur asılılıq qrafiklərindəki metal-hidroksidləri və metal artıqlıqları ilə əlaqədar olan meyillər ( $E_1$ ) idarə oluna bilər. Onu da qeyd edək ki, bu meyillər termik işlənmənin mühitindən asılı olmadığı halda, ikinci tip meyillərə uyğun aktivləşmə enerjisi ( $E_2$ ) mühitin növündən kəskin asılıdır. Şəkil 3a-da  $Cd_{0.4}Zn_{0.6}O$  nazik təbəqələrinin havada termik işlənmədən sonra və 3b-də isə hava, oksigen və arqon mühitlərində optimal rejimdə termik işlənmədən sonra xüsusi müqavimətinin temperaturdan asılılıqları təsvir edilmişdir. Şəkil 3a-dan görüldüyü kimi açıq havada termik işlənmə temperaturunun artması ilə səthdəki metal-hidroksid artıqlıqlarının və oksigenin desorbsiyası nəticəsində  $E_2$ -yə uyğun hissələr demək olar ki, itir və təbəqələrin qaranlıq müqavimətinə uyğun aktivləşmə enerjisi nəzərəcarpacaq dərəcədə artır. Açıq havada  $600^\circ C$  temperaturda 15 dəqiqə ərzində termik işlənmədən sonra  $\ln\rho=f(1/T)$  asılılıq qrafiklərində yalnız bir meyilli hissələr müşahidə edilir. Bu fakt termik işlənmədən sonra həm defektlərin konsentrasiyasının azalması, həm də təbəqələrin rekrustallizasiyası nəticəsində kristal quruluşlarının təkmilləşməsini və elektrik parametrlərinin yaxşılaşmasını təsdiqləyir. Şəkildən görüldüyü kimi, daha yuxarı temperaturlarda termik işlənmə zamanı birinci hissənin meyli azalır və yenidən ikinci bir hissə əmələ gəlir. Fikrimizcə bu hissə səthdən tamamilə desorbsiya etməmiş oksigenin səthin qırıq rabitəli hissələrində daha mürəkkəb  $(V_{Cd} - Cd_i)^+$  və ya  $(V_{Zn} - Zn_i)^+$  kompleks vakansiyalarının yaranmasına səbəb olur. Bu vakansiyalar özlərini akseptor mərkəzləri kimi apararaq həcmdən elektronları özlərinə birləşdirir və nəticədə təbəqələrin elektrik parametrlərinin yenidən pisləşmələrinə səbəb olur. Qeyd edək ki, səthdəki bu cür qırıq rabitələrin bərpa olunması termik işlənmə mühitinin seçilməsindən kəskin asılıdır. Şəkil 3b-dən görüldüyü kimi, eyni bir rejimdə ( $600^\circ C$ , 15 dəq) açıq havada, oksigendə və arqonda termik işlənmədən sonra nazik təbəqələrin elektrik müqavimətinin temperaturdan asılılığına uyğun aktivləşmə enerjisinin qiyməti fərqli olur. Müəyyən olunmuşdur ki, oksigen mühitində termik işlənmədən sonra nazik təbəqələr daha stabil və yaxşı elektrik parametrləri nümayiş etdirir.

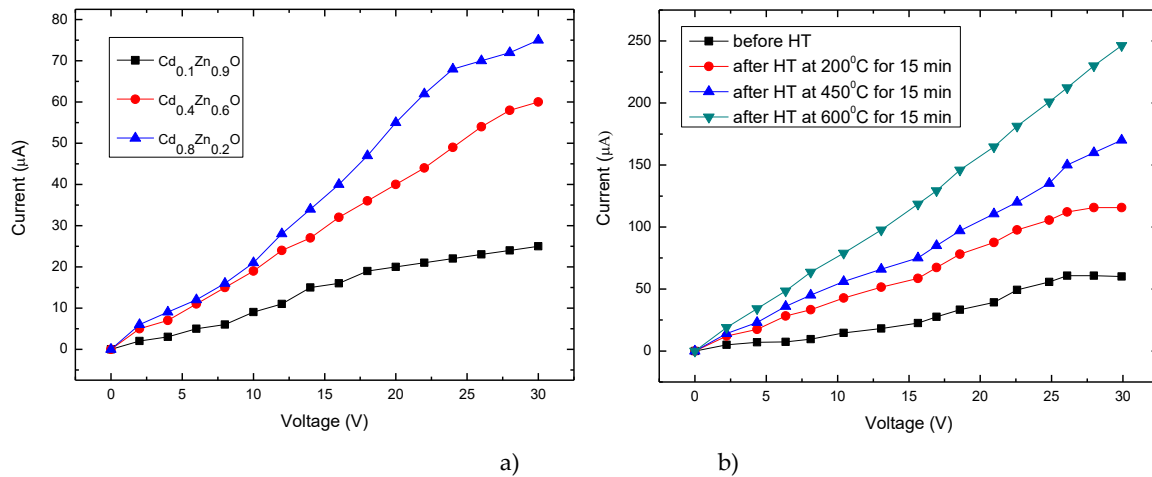
Müəyyən olunmuşdur ki, bilavasitə çökdürülmədən sonra nazik təbəqələrin volt-ampere xarakteristikası (VAX) bir neçə  $I \sim U^m$  şəklində üstlü qanuna və eksponensial qanuna tabe olan hissədən ibarət olmaqla mürəkkəb xarakterə malikdir və tərkibdən asılı olaraq üstlü funksiyanın dərəcəsi ( $m$ ) dəyişir (şəkil 4a). Belə ki,  $x \leq 0.6$  tərkibli nazik təbəqələrdə gərginliyin nis-

bətən kiçik ( $U < 4$  V) qiymətlərində əsasən eksponensial hissə, daha yuxarı gərginliklərdə isə subxətti ( $m < 1$ ) hissələr müşahidə olunur. Qrafiklərdə subxətti hissələrin müşahidə olunması həmin tərkib nazik təbəqələrdə səthdəki defektlərlə əlaqədar olan rekombinasiya aktlarının böyük olmasına dəlalət edir. Tərkibdə Zn-in konsentrasiyasının artması ilə eksponensial hissə demək olar ki, yox olaraq xətti qanunla əvəz olunur ( $m=1$ ). Bu da tərkibin dəyişməsi ilə səthdəki defektlərin konsentrasiyasının azalmasını bir daha təsdiqləyir.



**Şəkil 3.** Açıq havada (a) və eyni bir optimal rejimdə hava, oksigen və argon mühitlərində (b) termik işlənmədən sonra  $Cd_{0.4}Zn_{0.6}O$  nazik təbəqələrinin xüsusi müqavimətinin temperatur asılılıqları.

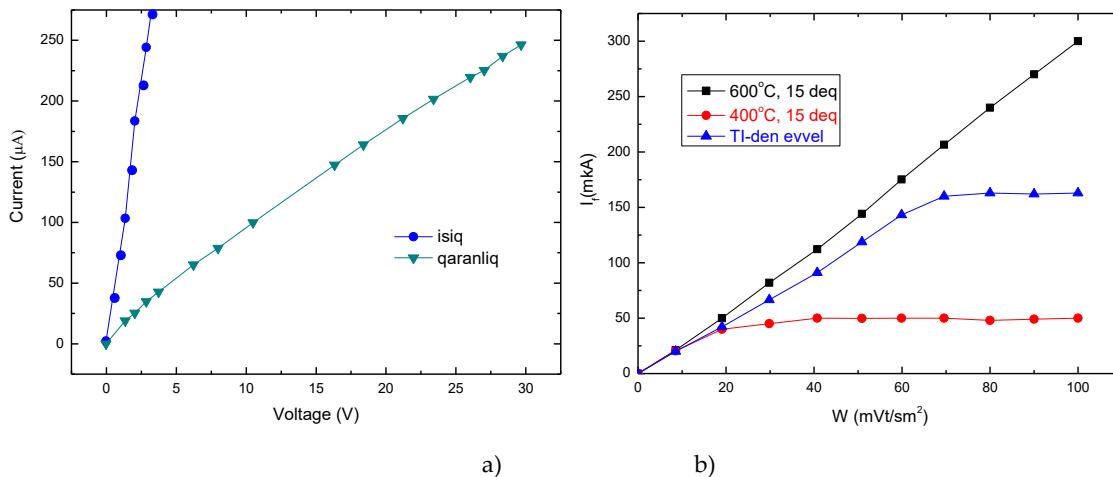
Müəyyən olunmuşdur ki, nazik təbəqələrin VAX-nın xarakteri təbəqələrin tərkibindən asılı olmaqla bərabər, Tİ rejimindən qeyri-monoton asılıdır (şəkil 4b). Belə ki, oksigen mühitində 300-400°C temperaturda 15 dəqiqə ərzində Tİ-dən sonra VAX-ın qeyri-xətti hissələri sırf xətti hissələrlə əvəz olunur. 600°C temperaturda 15 dəqiqə ərzində Tİ-dən sonra VAX-da yalnız xətti hissələr müşahidə olunur. Bu rejimdə termik işlənmədən sonra nazik təbəqələr nəzərəcarpaq dərəcədə fətohəssaslıq nümayiş etdirir. Belə ki, təbəqələrin  $W=100$  mVt/sm<sup>2</sup> işıqlanmada VAX-ı xətti qanuna tabe olur ki, bu da onlardan yaxın UB-obladda stabil parametrlərə malik fətorezistorlar kimi tətbiq etməyə imkan verir (şəkil 5a).



**Şəkil 4.** Bilavasitə çökdürülmədən sonramüxtəlif tərkibli  $Cd_{1-x}Zn_xO$  (a) və oksigen mühitində müxtəlif rejimlərdə Tİ-dən sonra  $Cd_{0.4}Zn_{0.6}O$  nazik təbəqələrinin qararlıq VAX-ı.

Səthdə özlərini akseptor mərkəzləri kimi aparan metal-hidroksid defektləri özlərini təbəqələrin lüks-ampere xarakteristikalarında da göstərir (şəkil 5b). Belə ki, termik işlənmədən əvvəl təbəqələr yalnız kiçik işıqlanmalarda xətti ( $W \leq 20$  mVt/sm<sup>2</sup>), nisbətən yüksək intensivliklərdə isə subxətti hissələr nümayiş etdirir ki, bu da səth rekombinasiyalarının üstünlük təşkil

etməsinə bir daha təsdiqləyir. Lakin optimal rejimdə Tİ-dən sonra təbəqələr geniş işıq intensivliklərində yalnız xətti qanun nümayiş etdirir. Oksigen mühitində 600°C temperaturda 15 dəqiqə ərzində Tİ-dən sonra  $W=100 \text{ mVt/sm}^2$  işıqlanmada təbəqələrdə işıq və qaranlıq cərəyanlarının nisbəti tərkibdən asılı olaraq  $I_f/I_q=20-90$  təşkil etmişdir.



**Şəkil 5a.** Oksigen mühitində 600°C temperaturda 15 dəqiqə ərzində Tİ-dən sonra Cd<sub>0.4</sub>Zn<sub>0.6</sub>O nazik təbəqələrinin qaranlıq və  $W=100 \text{ mVt/sm}^2$  işıqlanmada VAX-1 (a) və Cd<sub>0.4</sub>Zn<sub>0.6</sub>O nazik təbəqələrinin bilavasitə çökdürülmədən sonra və müxtəlif rejimlərdə oksigen mühitində Tİ-dən sonra LAX-1 (b)

## Nəticə

Sulu məhluldan elektrokimyəvi üsulla alınmış Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O nazik təbəqələrinin elektrik və fotoelektrik parametrləri texnoloji və termik işlənmə rejimləri ilə məqsədyönlü olaraq idarə edilə bilər.

## ƏDƏBİYYAT

- [1] G. Bhavana, B. Nitu, Sh. Shyambihari, J. Deepti, G. Vganesan. Materials Sciences and Applications, vol. 2, p. 643-648, 2011
- [2] Su.Xueqiong, W.Li, Ch.Jiangbo, W. Xiaojing, Zh.Xin Ping. J. Phys. D:Appl.Phys., vol. 44, p.265-267, 2011
- [3] Z. Yang, L. Li, J.Y. Kong and J.L. Liu. Applied Physics Letters, vol. 95, p. 232-238, 2009
- [4] M. Vigneshwaran, R. Chandiramouli, B.G. Jeyaprakash and D. Balamurugan. Journal of Applied Sciences, vol.12, p.1754-1757, 2012
- [5] Gokul, P. Matheswaran, R. Sathyamoorthy. J. Mater. Sci. Technol., vol.29, №1, p.17-21, 2013
- [6] G. A. Flores, B. V. P'erez, A. P. Rodriguez, M. V. Garcia, S. C. T'elleza, J. A. Guzman, C. Falcony, and M. A. Frutisa "Electrical and structural characteristics of spray deposited (ZnO)<sub>x</sub>(CdO)<sub>1-x</sub> thin films"//Rev. Mex. Fis.vol.59, p.403-410, 2013
- [7] H.M. Məmmədov, V.C. Məmmədova, Электрические свойства Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O, электро-химически осажденных из растворов STAR-NET Magistrantların və gənc tədqiqatçı-ların "Fizika və astronomiya problemləri" Beynəlxalq Elmi konfransının Materialları, BDU24-25 may, səh 168-172, Bakı2018,
- [8] V.P. Makhniy, S.V. Khusnutdinov, V.V. Gorley. "Electrical Properties of Anisotype ZnO/ZnSe Heterojunctions"//Acta Phys. Polon. A, vol, 116№5, p. 859-861, 2009
- [9] H.M.Mamedov, K.Kordas, V.U.Mamedov, V.J.Mamedova, KH.M.Ahmedova, E.A.Khanmamedova, Effect of composition and heat treatment regimes on the electrical parameters of Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O films. BSU Publication Journal of Low Dimensional Systems, vol. 2, №1, p.28-31. 2018
- [10] J. Elias, R. Tena-Zaera and C. Lévy-Clément, "Electrodeposition of ZnO nanowires with controlled dimensions for photovoltaic applications: Role of buffer layer,/" Thin Solid Films vol. 515, p. 8553-8557, 2007



UOT:633.16 581.1/1

## FİZİOLOJİ PARAMETRLƏR ƏSASINDA LOBYA ( *PHASLOLUS VULQARIS L.*) NÜMUNƏLƏRİNİN ABİOTİK STRESLƏRƏ DAVAMLILIĞININ DİAQNOSTİKASI

R.T. MİKAYİLOVA, G.S. MƏCİDOVA, X.Ş. ABİŞOVA, F.R. KƏRİMOVA, Y.E. KƏLBİYEVƏ

AMEA, Genetik Ehtiyatlar İnstitutu, Azadlıq pr. 155, Bakı, Az 1106

*mikailova.71@mail.ru*

### XÜLASƏ

Laboratoriya şəraitində stres amillərin təsirindən xlorofil ( a+b)-nin miqdarında gedən dəyişikliyə görə 11 lobya nümunəsinin duza və quraqlığa davamlılığı öyrənilmişdir. Tədqiqat nəticəsində 5 nümunənin həm duz, həm də quraqlığa yüksək davamlı olduğu aşkar olunmuşdur. Veselka nümunəsi hər iki stressə həssas, t/17, AGPHA /18, AFGO /27, "Yalçın", Aze PHH -18 nümunələri isə bu və ya digər stress amilə qarşı davamlı və ya orta davamlı kimi qiymətləndirilmişdir.

**Açar sözlər:** lobya, xlorofil, duzluluq, quraqlıq.

### ДИАГНОСТИКА УСТОЙЧИВОСТИ НА ОСНОВАНИИ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ К АБИОТИЧЕСКИМ СТРЕССАМ НА ОБРАЗЦОВ ФАСОЛИ ( *PHASLOLUS VULQARIS L.*)

#### РЕЗЮМЕ

Было изучено в лабораторных условиях на 11 образцах фасоли изменение происходящие в содержании хлорофилла ( a+b) под воздействием стрессовых факторов. Установлено что, пять образцов оказались высокоустойчивыми, а Veselka оказался чувствительным к обоим стрессовым факторам. Оценка устойчивости и среднеустойчивости к тому или иному стрессовому фактору было изучено на t/17, AGPHA /18, AFGO /27, "Yalchin", Aze PHH -18 .

**Ключевые слова:** фасол, хлорофил, засоление, засуха.

### DIAGNOSIS OF ABIOTIC STRESS RESISTANCE OF BEAN SAMPLES ( *PHASLOLUS VULQARIS L.*) BASED ON PHYSIOLOGICAL PARAMETERS

#### ABSTRACT

It was tested resistance of 11 bean samples against salt and drought due to changes of (a+b) chlorophyll amount as a result of stress factors under laboratory conditions. During studies 5 samples were found to be resistant against both salt and drought. The sample Veselka was assessed as sensitive to both factors, while t/17, AGHA/18, AFGO/27, "Yalchin", AZE PHH-18 samples reflected medium resistance against this and other stress factors.

**Key words:** bean, chlorophyll, salt, drought.

### Giriş

Yer kürəsində baş verən iqlim dəyişiklikləri günü gündən ekoloji vəziyyətin ağırlaşmasına, quraqlıq və duzluluq kimi stres amillərin sürətlə artmasına səbəb olur. Hazırda istifadə olunan torpaq sahələrindən 26%-dən çoxunu quraqlıq stressi, 20%-ni isə duzluluq stressi tutur. Bütün canlı orqanizmlər, o cümlədən bitkilər öz həyat fəaliyyəti dövründə daima yaşadıkları ətraf mühit amillərinin təsirinə məruz qalırlar. Orqanizmlərin xarici mühit amillərinə cavab reaksiyaları ümumi xarakter daşıyır. Bunlar təbii şərait dəyişmələri ( quraqlıq, duzluluq, radiasiya, yüksək və aşağı temperatur və s.), infeksiya (viruslar, bakteriyalar və s.) və ya digər antropogen amillər ola bilər. Bitkilərin yaşaması və öz həyat fəaliyyətini davam etdirməsi üçün onlar dəyişilmiş xarici mühit amillərinə qarşı adaptasiya olunmalıdırlar. [1]

Cari dövrün aktual problemlərindən biri dəyişikliyə uğramış ərazilərdə stres amillərə qarşı davamlı, eyni zamanda iqtisadi əhəmiyyət kəsb edən yeni bitki sort və formalarının yaradılması və becərilməsidir. Stresə davamlı gen mənbələrinin müəyyənləşdirilməsi və onlardan praktiki seleksiyada donor kimi istifadə olunması hazırda seleksiya işlərində qarşıya qoyulan ən vacib problemlərdəndir. Bu problemin həlli, ilk növbədə genetik ehtiyatların, xüsusilə, yabanı və itmək təhlükəsi qarşısında olan genotiplərin toplanması və onların molekulyar genetik səviyyədə tədqiqini tələb edir.

Məlumdur ki, qeyri əlverişli mühit amillərindən olan quraqlıq və duzluluq bitkilərin fizioloji statusuna təsirindən əlavə fotosintezin normal gedishinə də təsir edir. Həmçinin sters amillərin təsiri zamanı yaşıl plastidlərin dağılması baş verir ki, bu da təbii olaraq xlorofilin miqdarının dəyişməsinə səbəb olur. Odur ki, bitkilərin stres amillərə davamlılıq dərəcəsinin öyrənilməsində stresin təsirindən yarpaqlarda xlorofil (a+b)-nin miqdarında baş verən dəyişikliklərin tədqiqi önəmli yer tutur.

Buna əsaslanaraq tədqiqatımızda stres amillərin təsirindən yarpaqlarda xlorofil (a+b)-nin miqdarında baş verən dəyişikliklərə görə bitkilərin davamlılığını müəyyən etməyi qarşıımıza məqsəd qoyduq.

Tədqiqat obyektini olaraq paxlalı bitkilər götürülmüşdür. Paxlalı bitkilərin istifadə sahələri, insan həyatında rolu çox böyük, hərtərəfli və rəngarəngdir. Bu müxtəliflik bitkilərin zülal, əvəzolunmaz aminturşuları, yağ, vitamin və minerallarla zəngin olmasından irəli gəlir. Belə ki, bunların toxumalarının tərkibi zülal, əvəzolunmaz aminturşularının hamısı ilə: triptofan, lizin, metionin, valin, treonin, fenilalanin, leysin, izoleysinlə zəngindir. Canlı orqanizmin böyüməsində və inkişafında vacib olan amin turşularının çatışmaması maddələr mübadiləsinin pozulmasına və xəstəliklərə gətirib çıxarır. Bu bitkilərin zülallarının xarakterik xüsusiyyəti onların suda, neytral duz məhlulunda asan həll olmasıdır. Zülal nə qədər asan həll olsa, o bir o qədər insan və heyvan orqanizmi tərəfindən asan mənimsənilir. Dənli paxlalıların toxumlarındakı zülalın miqdarı taxıllardan 2-3 dəfə çoxdur. Paxlalı bitkilərin bir nümayəndəsi olan lobyanın (*Phaseolus vulgaris* L.) insan orqanizmi üçün mühüm əhəmiyyəti var. Birincisi zülal mənbəyidir. Yaşıl paxlaları və dənli digər paxlalılar kimi bitki zülalı ilə zəngindir. Əzələlər üçün bir tikinti materialıdır. İkincisi kobud liflidir, onlar bağırsaqları toksin və şlaklardan təmizləyir. Eləcə də mikroelementlərlə, mineral maddələrlə və vitamin K ilə zəngindir.

## Material və metodika

Tədqiqat üçün lobyanın (*Phaseolus vulgaris* L.) 11 nümunəsi götürülmüşdür.

Tədqiq olunan lobyaya nümunələrinin çiçəkləmə fazasında yarpaqları götürülərək onlardan dairəciklər əldə edilmişdir. Dairəciklər distilə suyuna, 20atm saxaroza və 2%-li NaCl məhlullarına 24 saat müddətinə yerləşdirilmişdir. 24 saatdan sonra stres verilmiş dairəciklər süzülmüş, filter kağızı ilə qurudularaq 96%-li spirtə keçirilmişdir (Q.V. Udavenko və E.A. Qonçarova). [2]

7 gün ərzində yarpaq dairəciklərində xlorofilin spirtə keçməsi başa çatmış, xlorofilin miqdarı spektrofotometrə (UV-3100PC) 2dalğa uzunluğunda (E665-E649), karotinoidlər isə 450 nm dalğa uzunluğunda təyin edilmişdir. Stres təsirindən sonra pigmentlərin (xl''a'' və xl''b'') nəzarətə görə dəyişilmə faizini müqayisə etməklə stres-depressiya dərəcəsi tapılmış və həmin nümunələrin stres amillərə nə dərəcədə davamlı olması müəyyən edilmişdir. Stres təsirindən pigmentlərin miqdarı nə qədər az dəyişilsə nümunələr bir o qədər davamlı olurlar.

## Tədqiqat işinin müzakirəsi

Məlumdur ki, bitkilərin stres amillərə davamlılığının təyin edən diaqnostik metodlardan biri də stresin təsirindən bitki yarpaqlarında xlorofil (a+b)-nin miqdarında baş verən dəyişmələrin öyrənilməsidir. Tədqiqat 11 lobya nümunəsi üzərində aparılmışdır. 20 atm saxaroza və 14 atm NaCl məhlullarında stres almış bitkilərin yarpaqlarında xlorofil (a+b)-nin miqdarı nəzarətlə müqayisəli şəkildə tədqiq olunmuşdur. Öyrənilən lobya nümunələri stres amillərə müxtəlif dərəcədə reaksiya vermişdir. Bəzində xlorofil (a+b)-nin miqdarı nəzarətə nisbətən azalmış bəzində isə bu miqdar artmışdır ( Cədvəl ) [3].

Öyrənilən lobya nümunələrindən 5-i hər iki stresə yüksək davamlılığı ilə seçilmişdir. Bunlardan t/15, Yerli-3, St.Qalibiyət, K-15274, Otrada lobya nümunələridir.

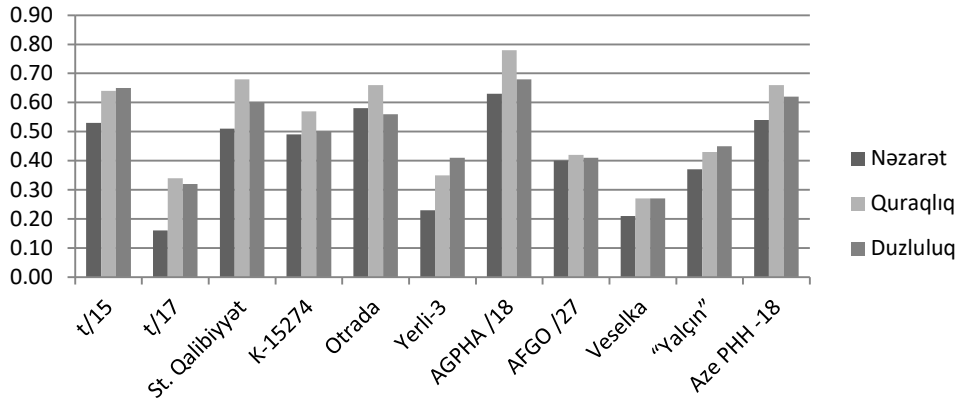
t/15 nümunəsində quraqlıq stresinin təsirindən xlorofilin artım miqdarı 17%, duzluluqda 9%-dir, Yerli-3 nümunəsində quraqlığın təsirindən xlorofilin miqdarında heç bir dəyişiklik getməmişdir. Duzun təsirindən isə 4% artım müşahidə edilmişdir.

K-15274 nümunəsində xlorofilin artım miqdarı quraqlıqda 26%, duzluluqda isə 31% olmuşdur. St.Qalibiyət sortu duza nisbətən quraqlığa daha çox davamlıdır. Quraqlıqda xlorofil (a+b)-nin miqdarında 6% artım müşahidə olunmuşdur. Otrada sortu isə quraqlığa nisbətən duza daha çox davamlılıq göstərmişdir. Stres amillərinin təsirindən xlorofilin miqdarının artması onların sters amillərə adaptasiyasının nəticəsidir və bu hal adətən yüksək davamlılıq genotplarında müşahidə olunur.

Tədqiqatda həm də stres amillərinin təsiri zamanı karatinoidlərin miqdarında gedən dəyişikliklər də öyrənilmişdir.

**Cədvəl .** 11 lobya nümunəsinin xlorofil (a+b)-nin miqdarında gedən dəyişikliyə görə quraqlıq və duzluluq stres amillərə davamlılığının təyini

Sıra N-si	Nümunənin adı	Mənşəyi	Xlorofilin (a+b) miqdarı (vahid yarpaq sahəsində mkq-larla)									Ca+Cb göstəriciləri: (nəzarətə görə %-lə)	
			Nəzarət			Quraqlıq			Duzluluq			Quraqlıq	Duzluluq
			a	b	a+b	a	b	a+b	a	b	a+b		
1	t/15	Moskva	5,50	2,37	7,74	6,11	2,92	9,03	5,92	2,55	8,47	117	109
2	t/17	Qusa r	5,61	3,28	8,89	5,38	2,83	8,21	5,14	2,33	4,66	92	52
3	Yerli-3	AZE	4,17	1,87	6,04	3,96	2,10	6,06	4,34	1,96	6,30	100	104
4	AGPHA /18	Ordu bad	5,12	2,21	7,33	5,33	2,70	8,03	4,91	1,87	6,78	109	92
5	AFGO /27	Nuxa	4,62	2,21	6,74	4,37	2,50	6,87	4,10	2,00	6,10	102	90
6	St. Qalibiyət	ÜRBİ	5,77	2,61	8,38	5,77	3,08	8,85	5,64	2,75	8,39	106	100
7	Veselka	Ukrayna	3,56	1,96	5,52	2,70	1,58	4,28	2,99	1,74	4,73	77	86
8	K-15274	ÜRBİ	4,26	1,77	6,03	5,18	2,42	7,60	5,65	2,31	7,96	126	132
9	"Yalqın"	GEİ	4,13	2,05	6,18	3,72	1,98	5,70	3,26	1,58	4,84	92	78
10	Aze PHH -18	Lənkaran	4,36	1,95	6,31	3,93	2,33	6,26	4,44	2,07	6,51	99	103
11	Otrada	Ukrayna	5,98	2,29	8,27	5,71	2,53	8,24	6,72	2,60	9,32	100	113



Şəkil . Vahid yarpaq sahəsində karotinoidin miqdarı (mkq-la)

Karotinoidlər bitkidən aktiv oksigen daşıyıcısı sayılır və oksidləşmə proseslərində iştirak edirlər. Onlar işıq əvvəl udaraq xlorofilə ötürürlər. Karotinoidlər həm də xlorofilin oksidləşmə zamanı parçalanmasının qarşısını alır. Stres amillərinin təsirindən karotinoidlərin miqdarında da nəzarətlə müqayisədə artım müşahidə edilmişdir. Buna səbəb stressə düşmüş xlorofilləri əvvəlki vəziyyətinə qaytarmaq üçün karotinoidlərin müdafiə vəzifəsini yerinə yetirməsidir ki, bu da onların miqdarının artması ilə müşahidə olunur. Bu dəyişikliklər şəkildə göstərilmişdir.

### Nəticə

11 lobya nümunəsinin tədqiqi nəticəsində duza və quraqlığa davamlı 5 genotip: t/15, Yerli-3, St. Qalibiyət, K-15274, Otrada aşkarlanmışdır ki, onlardan da gələcək seleksiyada donor kimi istifadə olunması məsləhət görülür.

### ƏDƏBİYYAT

1. Əliyev R.T., Abbasov M. Ə., Rəhimli V. R. "Stres və bitkilərin adaptasiyası" Bakı-Elm" 2014. s. 343
2. Удовенко Г. В. Исследование физиологии устойчивости растений неблагоприятным условиям среды. Труды по прикладной ботанике, генетике и селекции. Ленинград 1975. Том. 56. выпуск 1. С. 151-161.
3. Udovenko Q.V. İsledovaniye fiziologii ustoyçivosti rasteniy nebloqopriyatnum usloviyam sredi. Trudi po prikladnoy botanike, genetiki i seleksii. Leninqrاد 1975. Tom. 56. vıpusk 1. S.151-161.
4. Иванов А.А. « Совместное действие водного и солевого стрессов на фотосинтетическую активность листьев пшеницы разного возраста. Физиология и биохимия культ.растений. 2013. Т. 45№ 2. с. 155-162.
5. İvanov A.A. «Sovmestnoe deystvie vodnoqo i solevoqo stressov na fotosintetiçeskuyu aktivnost listev pşenisi raznoqo vozrasta. Fizioloqiya i bioxiimiya kult.rasteniy. 2013. T. 45№ 2. s. 155-162.

UOT 547.852.2

## SYNTHESIS OF NEW OF BICYCLIC ANALOGUES OF AZASUGARS AND INVESTIGATION OF THEIR BIOLOGICAL ACTIVITY

F.N. AXUNDOVA

Baku State University, Z.Khalilov 23,

Baku, AZERBAIJAN

fidan.axundova.88@mail.ru

### ABSTRACT

N-Boc-1-azafagomine 2 was synthesized in a high yield based on pure (S)-(1,2,3,6-tetrahydropyridazin-3-yl) methanol, which was obtained by Lewis acid catalyzed and self-assembled Diels-Alder (LACASA-DA) reaction. In order to keep N-1 position as the only nucleophilic center for further cyclization N-2 position was protected by reaction with Boc (di-tert-butyl dicarbonate) anhydride. The interaction of N-Boc-1-azafagomine with bis(trichloromethyl)-carbonate (triphosgene) in the presence of DIPEA leads to the formation of new bicyclic 1-azafagomine analogues. Deprotection of tert-butyl (S)-7-oxo-4a,5-dihydro-7H-oxazolo[3,4-b] pyridazine-1(2H)-carboxylate 3 was occurred by hydrogenation under TFA in DCM at room temperature which allowed to obtain the final compound 4 in good yield. Newly synthesized compounds 2, 3 and 4 were investigated against fungi *Candida albicans* and promising results were obtained.

**Keywords:** Azasugars, 1-Azafagomine, LACASA-DA reaction, biological activity.

### СИНТЕЗ НОВЫХ БИЦИКЛИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ АЗАСАХАРОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

#### РЕЗЮМЕ

N-Бок-1-азафагомин 2 был синтезирован с высоким выходом на основе чистого (S) - (1,2,3,6-тетрагидропиридазин-3-ил) метанола, который в свою очередь был получен по катализируемой кислотой Льюиса и самособранной реакцией Дильса-Альдера (LACASA-DA). Чтобы сохранить положение N-1 в качестве единственного нуклеофильного центра для дальнейшей циклизации, положение N-2 было защищено реакцией с ангидридом Бок (ди-tert-бутилдикарбоната). Взаимодействие N-Бок-1-азафагомина с бис (трихлорметил)-карбонатом (трифосгеном) в присутствии DIPEA приводит к образованию новых бициклических аналогов 1-азафагомина. Снятие защиты трет-бутил (S) -7-оксо-4а, 5-дигидро-7Н-оксазола [3,4-б] пиридазин-1 (2Н) -карбоксилата 3 происходило гидрированием в ТФК в ДХМ при комнатной температуре, которое позволило получить конечное соединение 4 с хорошим выходом. Новые синтезированные соединения 2, 3 и 4 были исследованы в отношении грибов *Candida albicans* и получены многообещающие результаты.

**Ключевые слова:** Азасахара, 1-азафагомин, реакция LACASA-DA, биологическая активность.

### YENİ BİSİLİK AZAFAQOMİN ANALOQLARININ SİNTEZİ VƏ ONLARIN BİOLOJİ AKTİVLİYİNİN ÖLÇÜLMƏSİ

#### XÜLASƏ

N-Boc-1-azafaqomine 2 birləşməsi (S) - (1,2,3,6-tetrahidropiridazin-3-il) methanol əsasında yüksək çıxımla sintez edilmişdir hansı ki, Lusi turşusu katalizatoru iştirakında Dils-Alder (LACASA-DA) reaksiyası əsasında əldə edilmişdir. N-1 vəziyyətini nukleofil mərkəz olaraq saxlamaq məqsədilə N-2 vəziyyəti Boc (di-tert-butil dikarbonat) anhidridi ilə protektə olunur. N-Boc-1-azafaqomine Bis (triklorometil) karbonat (trifosgen) və diisopropiletamin (DIPEA) ilə təsir edərək yeni bisiklik 1-azafagomine analoqları sintez edilmişdir. tert-Butil (S)-7-okso-4a,5-dihidro-7H-oksazolo[3,4-b] piri-dazin-1(2H)-karboksilat TFA turşusu iştirakında otaq temperaturunda deprotektə olunaraq hindogenləşməsi nəzərdə tutulan 4 birləşməsinin yüksək çıxımla alınmasına gətirib çıxarır. Yeni sintez edilmiş 2,3,4 birləşmələri fungi *Candida albicans* ələhinə bialoji aktivliyi araşdırılmış və arzu olunan nəticə əldə edilmişdir.

**Açar sözlər:** Azaşəkərlər, 1-azafaqomine, LACASA-DA reaksiyası, bioloji aktivlik.

### Introduction

Several biologically active natural and unnatural compounds consist of heterocycles containing an N–N bond. 1-Azafagomine are well-known six-membered compounds with cyclic

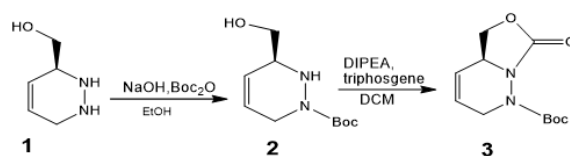
hydrazine skeleton. 1-Azafagomine and related aza-sugar derivatives are known as potent glycosidase inhibitors [1,2]. Several glycosidase inhibitors have found use in treatment of various disorders like diabetes [3,4], viral infections [5], and, more recently, also influenza [6]. In the early modern phase of discovery, advances in the pharmaceutical use of iminosugars occurred on an eclectic background of discovery in veterinary medicine and animal nutrition [7]. Iminosugars have shown potential as therapeutics toward viral and bacterial infections. Because of the rise of infections from antibiotic-resistant bacteria such as methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA) and vancomycin-resistant *Enterococci* (VRE), it is of great interest to develop new drugs targeting the conserved region of the bacterial cell wall [8]. Peptidoglycan transglycosylase (TGase) is the enzyme responsible for catalyzing the polymerization of  $\beta$ 1,4-linked N-acetylglucosamine-N-acetylmuramic acid (GlcNAc-MurNAc) disaccharide of lipid II to form the bacterial cell wall [9]. TGases are attractive targets for antibacterial agents because they are essential enzymes located on the external cell surface and because no eukaryotic counterpart is known [10,11].

The biological activity of this compound seems to be dependent on its conjugated ammonium form mimicking the transition state for glycoside cleavage. The most potent and selective inhibitors of carbohydrate-processing enzymes on the monosaccharide level are the azasugars, and thus this type of compound can be anticipated to lead to promising drug candidates in the future.

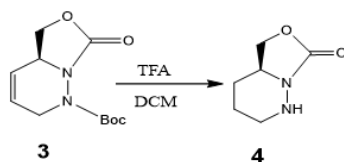
Further, not only monocyclic derivative of iminosugars are attractive for researchers but also bicyclic iminosugars have attracted a great deal of attention because of their high and specific glycosidase inhibitory activity, which has been attributed, in part, to their rigid structure.

## Result and Discussion

To keep N-1 position as the only nucleophilic center in the molecule for further cyclization in reaction with triphosgene, N-2 position was protected by reaction with Boc (di-tert-butyl dicarbonate) anhydride giving N-Boc-1-azafagomine **2** in 93% yield.



The treatment of **2** with triphosgene in the presence of DIPEA under inert atmosphere gives the novel purposed product **3** in just 5 minutes with the 90% yield after purification with column chromatography. Deprotection of compound **4** occurred by hydrogenation under TFA, in DCM at room temperature led to the final compound.



The structure of the obtained compounds were confirmed on the basis of IR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR and HRMS (ESI) spectra.

As noted at the outset, azo-sugars are known as compounds with high biological activity and have a wide range of effects against various microorganisms. The biological activities of compounds **2**, **3** and **4** were investigated against *Candida albicans*.

Таблица 1. Biological activity of compounds 2, 3, 4

Investigated compounds	Microorganism	Concentration, $\mu\text{g/ml}$	Inhibition zone $\Phi$ , %		
			Disc-diffusion method, %	Zonal diffusion method, %	
				0.1 ml	0.2 ml
2	<i>Candida albicans</i>	15	58	61,8	66,7
3			75	84,2	87,1
4			89	92	94

The biological activities of compounds 3 and 4 were studied by the method of zonal diffusion and disco-diffuse method (Table 1). It was found that all investigated compounds showed a sufficiently high effect of the delay in the growth of a microorganism by both methods and, accordingly, can further act as candidates for the role of antifungal drugs.

## Experimental

Solvents were distilled under anhydrous conditions. All reagents were purchased and used without further purification. Glassware was dried prior to use. Compounds were purified by dry flash chromatography using silica 60, <math>\lt;0063\text{ mm}</math> and water pump vacuum or by flash-chromatography using silica 60  $\text{\AA}$  230–400 mesh as stationary phases. TLC plates (silica gel 60 F254) were visualized either at a UV lamp or in I2.  $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR were run on a Bruker Avance III 400 spectrometers. (measuring frequency:  $^1\text{H}$  NMR = 400 MHz,  $^{13}\text{C}$  NMR = 100.6 MHz) Infrared spectra were recorded on a Bomem MB 104. Samples were run as oils as thin films. Melting points are uncorrected. MS spectra were recorded on a Varian 500-MS LC Ion Trap Mass and VG Autopscic M spectrometer. Specific rotation was determined by AUTOPOL III polarimeter.

**Elemental analysis** was performed on the analyzer Carlo Erba 1108.

## NMR experiments

The NMR experiments have been performed on a BRUKER FT NMR spectrometer AVANCE 400 (Bruker, Karlsruhe, Germany) (400 MHz for  $^1\text{H}$  and 100.6 MHz for  $^{13}\text{C}$ ) with a BVT 3200 variable temperature unit in 5 mm sample tubes using Bruker Standard software (TopSpin 3.1). The  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  chemical shifts were referenced to internal tetramethylsilane (TMS); the experimental parameters for  $^1\text{H}$  are as follows: digital resolution = 0.23 Hz, SWH (spectral width in Hz) = 8224 Hz, TD (time domain) = 65 K, SI (Fourier transform size) = 32 K, 90 pulse-length = 10  $\mu\text{s}$ , PL1 (power level for F1 channel) = 3 dB, ns (number of scans) = 1, ds (number of dummy scans) = 0, d1 (relaxation delay) = 1 s and for  $^{13}\text{C}$  as follows: digital resolution = 0.27 Hz, SWH = 25253 Hz, TD = 65 K, SI = 32 K, 90 pulse-length = 9  $\mu\text{s}$ , PL1 = 2 dB, ns = 100, ds = 2, d1 = 3 s.

HSQC: pulse program = hsqcetgp, digital resolution = 1.97 Hz, SWH = 5342, TD = 4096, SI = 1024, 90 pulse-length = 20  $\mu\text{s}$ , PL1 = 3 dB, ns = 4, ds = 16, d1 = 1.5 s.

HMBC: pulse program = hmbcgpplndgf, digital resolution = 1.97 Hz, SWH = 6810, TD = 4096, SI = 2048, 90 pulse-length = 20  $\mu\text{s}$ , PL1 = 3 dB, ns = 24, ds = 16, d1 = 1.5 s.

The NMR-grades DMSO- $d_6$ ,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\text{D}_2\text{O}$  was used for the solutions of 1-7.

## IR experiments

Infrared spectra were recorded on a Bomem MB 104. Samples were run as oils as thin films. The spectrum was taken in the range of 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  at room temperature.

## MS experiments

MS spectra were recorded on a Varian 500-MS LC Ion Trap Mass and VG Autopsc M spectrometer.

**Synthesis (S)-(1,2,3,6-tetrahydropyridazin-3-yl) methanol (1).** To a stirred solution of cycloadduct2 (0.119 g; 0.461 mmol) in THF (2 mL) was added 2ml of 2M NaOH. The mixture was left under reflux for 3h. After cooling down THF (2 ml) and a suspension of Amberlite (H<sup>+</sup>) in water was added to the reaction mixture. The mixture was swirled to promote contact and then immediately filtrated under vacuum. The solvent was evaporated. By adding acetone, water was co-evaporated in the rotary evaporator giving yellow oil (0.048 g; 91.0 %). [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> -20° (conc. 0.3% in EtOH).  $\nu_{\max}$  (neat): 3422 (N-H), 1643 (C=C) cm<sup>-1</sup>.  $\delta_{\text{H}}$  (400 MHz, D<sub>2</sub>O) 6.01 (1H, ddd,  $J$  =2.4, 5.6, 10.4 Hz H-5), 5.79 (1H, ddd,  $J$ =2.0, 4.4, 10.4 Hz, H-4), 3.65-3.57 (2H, m, H-3'), 3.54-3.48 (1H, m, H-3), 3.35 (1H, ddd,  $J$ =2.8, 5.2, 17.6 Hz H-6), 3.24 (1H, ddd,  $J$ =2.6, 3.2, 17.2 Hz, H-6) ppm.  $\delta_{\text{C}}$  (100.6 MHz, D<sub>2</sub>O) 127.4 (C-4 or C-5), 125.0 (C-5 or C-4), 62.5 (C-3'), 54.8 (C-3), 44.2 (C-6) ppm. HRMS (ESI): calcd for C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O [M+H]<sup>+</sup> 114.0793; found: [M+H]<sup>+</sup> 115.0165. Anal. Calcd. for C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O: C, 52.63; H, 8.77; N, 24.56. Found: C, 52.67; H, 8.74; N, 24.51.

**Synthesis of tert-butyl (S)-3-(hydroxymethyl)-3,6-dihydropyridazine-1(2H)-carboxylate (N-Boc-1-azafagomine) (2).** To a stirred solution of compound 3 (0.044 g; 0.385 mmol) dissolved in ethanol (10 mL) was added solid NaOH (0.015 g; 0.385 mmol) and Boc<sub>2</sub>O (0.015 g; 0.385 mmol). The reaction mixture was left under magnetic stirring for 1 h at room temperature. Then the mixture was filtrated through a pad of celite and washed thoroughly with ethanol. The solution was concentrated to give a yellow solid. The yellow solid was dissolved in acetone, filtrated and the solution evaporated to give a yellow oil (0.077g; 93%)[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> + 67° (conc. 0.78 % in DCM).  $\nu_{\max}$ (neat): 3269 (OH), 1694 (CO) cm<sup>-1</sup>.  $\delta_{\text{H}}$  (400 MHz, D<sub>2</sub>O) 5.96 (1H, br d,  $J$  =8.8, H-5), 5.90 (1H, bd,  $J$  =8.8, H-4), 4.09 (1H, bd,  $J$ =10.0 Hz, H-6), 3.96 (1H, bd,  $J$ =10.0 Hz, H-6), 3.68-3.56 (3H, m, H-3, H-3'), 1.50 (9H, s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.  $\delta_{\text{C}}$  (100.6 MHz, D<sub>2</sub>O), 156.8 (C=O), 125.1, 125.0 (C-4 and C-5), 82.7 (C), 61.8 (C-3'), 55.9 (C-3), 27.6 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm. HRMS (ESI): calcd for C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup> 214.1317; found: [M+H]<sup>+</sup> 213.1591. Anal. Calcd. for C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: C, 56.07; H, 8.41; N, 13.08. Found: C, 56.11; H, 8.37; N, 13.05.

**Synthesis of tert-butyl (S)-7-oxo-4a,5-dihydro-7H-oxazolo[3,4-b] pyridazine-1(2H)-carboxylate (3).** To a stirred solution of compound 4 (0.114 g; 0.532 mmol) in dry DCM (10 ml) was added DIPEA (10 equiv.; 0.93 mL; 0.532 mmol) and triphosgene (0.5 equiv.; 0.077 g; 0.532 mmol). The mixture was left stirring under nitrogen for 5 min at room temperature. The solvent was removed, and the residue was purified by column chromatography (EtOAc : Pet. ether, 1:1)to give yellow oil (0.077g; 93%). [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> +30° (conc.0.4% DCM).  $\nu_{\max}$  (neat): 1717 (C=O) cm<sup>-1</sup>.  $\delta_{\text{H}}$  (400 MHz, DMSO) 5.89 (1H, dm,  $J$  8.8) 5.86 (1H, (1H, ddd,  $J$ =8.4, 4.8, 2.0 Hz), 4.02 (2H, dd,  $J$ =4.8, 2.4 Hz), 3.71 (1H, br s), 3.55 (1H, dd,  $J$ =11.2, 4.8 Hz), 3.46 (1H,  $J$ =11.2, 7.2 Hz) ppm.  $\delta_{\text{C}}$  (100.6 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>), 153.6 (CO), 152.6 (CO), 124.5-123.8 (C-H, Ar), 83.0, 81.6 (Cq), 60.4, 59.9 (CH<sub>2</sub>O), 56.2, 55.6, 53.0 (CH), 43.8, 43.3 (CH<sub>2</sub>N), 27.9, 27.8, 27.7, 27.4 (CH<sub>3</sub>) ppm. HRMS (ESI): calcd for C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [M+H]<sup>+</sup> 240.0793; found: [M+H]<sup>+</sup> 241.0165. Anal. Calcd. for C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: C, 55.00; H, 6.66; N, 11.66. Found: C, 55.05; H, 6.63; N, 11.69.

**Synthesis of (S)-1,2,4a,5-tetrahydro -7H-oxazolo[3,4-b] pyridazine-7-one (4).** To stirred solution of 5 (0,138 g; 0.574 mmol) in DCM (11 ml) was added TFA ( 2,76 ml; 0.574 mmol ) left it to stir for 2h . The crude was portioned between sat.ag NaHCO<sub>3</sub> and EtOAc (3×30 ml). The layers were separated the organic dried MgSO<sub>4</sub> and concentrated to give yellow oil. For



purification the column was applied to obtain yellow oil ( 2:1 EtoAc : P/ether) (0.061g; 76%)  $\nu_{\max}$  (neat): 2926 (N-H), 1788 (C=C), 1729 (C=O)  $\text{cm}^{-1}$ . (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 6.10-6.00 (1H, m, H<sub>c</sub> or H<sub>d</sub> ), 5.87 (1H, bd, *J* 8.4 Hz, H<sub>c</sub> or H<sub>d</sub> ), 4.62 (1H, dd, *J* 8 Hz, 1.2, H<sub>F</sub> or H<sub>G</sub>), 4.58-4.52 (1H, m), 4.50-4.45 (1H, m), 4.26-4.2 (2H, m), 4.03-3.9 (1H, ddd, *J* 18.4, 3.6, 2.0 Hz, H<sub>A</sub> or H<sub>B</sub>) ppm.  $\delta_c$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), 156.6-156.4 (CO), 125.9, 125.8, 124.7, 124.3 (CH), 67.10, 67.12 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 53.7, 52.9 (CH), 47.6 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 39.7 (  $\text{CH}_2\text{N}$ ) ppm. HRMS (EI): *m/z* calcd for  $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ : 140.0586 [M+H]<sup>+</sup>, found: [M+H]<sup>+</sup> 140.0585.

Method for determination of biological activity. The biological activity of compounds 2, 3 and 4 against *Candida albicans* was determined by both the disc-diffusion and zonal diffusion methods. Test compounds were dissolved in an appropriate solvent. Equal volumes of microbial flora (1 ml) were layered on Petri dishes with selective medium for each pathogen, using a standard inoculum, corresponding in density to 0.5 standard Mac Farland, containing approximately  $1.5 \cdot 10^8$  CFU/ml.

The inoculum was used for 15 minutes after preparation. On the surface of the nutrient medium using a sterile bacterial drill were made wells with 4–5 mm deep, where 0.1 and 0.2 ml of the studied samples of appropriate concentration were added, and further we determined the suppression zone diameters of microbial growth after 24 hours incubating in an incubator at 37°C. Results were compared with controls. The control plates with the nutrient medium were placed with bacterial microflora with a solvent, but without testing new synthesized preparations in order to study the effect of the solvent on the biological properties.

#### REFERENCE:

1. Bols, M., Hazell, R. G., Thomsen, I. B. 1-Azafagomine: A Hydroxyhexahydropyridazine That Potently Inhibits Enzymatic Glycoside Cleavage. // *Chem. Eur. J.* 1997. Vol. 3. Iss.6. pp. 940–947.
2. Lopez, O. L., Bols M. Anomer-Selective Glycosidase Inhibition by 2-N-Alkylated 1-Azafagomines // *ChemBioChem.* 2007. Vol. 8. Issu.1. pp. 657–661.
3. Compain P. and Martin O.R.; Iminosugars: From synthesis to therapeutic applications; Wiley: Chichester, 2007; pp. 10-16.
4. A Karpas. G. W. J. Fleet, R A. Dwek, L. E. Fellows. A. S. Tyins. S. Petursson, S. K. Namgoong. N. G. Ramsden, G. S. Jacob, T. W. Radenicher, Aminosugar derivatives as potential anti-human immunodeficiency virus agents, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 85, 9229- 9233, 1988.
5. Durantel, D.; Branza-Nichita, N.; Carrouee-Durantel, S.; Butters, T. D.; Dwek, R. A.; Zitzmann, N. Study of the mechanism of antiviral action of iminosugar derivatives against bovine viral diarrhea virus. *J. Virol.* **2001**, *75*, 8987-8998.
6. M. von Itzstein, W.-Y. Wu, G. B. Kok, M. S. Pegg, J. C. Dyason, B. Jin, T. V. Phan, M. L. Smythe, H. F. White, S. W. Oliver, P. M. Colman, J. N. Varghese, D. M. Ryan, J. M. Woods, R. C. Bethell, V. J. Hotham, J. M. Cameron and C. R. Penn, *Nature*, 1993, **363**.
7. Broquist, H.P. The Indolizidine Alkaloids, Slaframmine and Swainsonine: Contaminants in Animal Forages // *Ann. Rev. Nutrition*, 1985. Vol. 5, pp. 391–409.
8. Taubes, G. The Bacteria Fight Back // *Science*, Vol. 321, Issue 5887, pp. 356-361
9. Gautam, A.; Vyas, R.; Tewari, R. Crit. Rev. Peptidoglycan biosynthesis machinery: a rich source of drug targets // *Biotechnol*, 2011, *31*, 295.
10. Halliday, J.; McKeveney, D.; Muldoon, C.; Rajaratnam, P.; Meutermans, W. Targeting the forgotten transglycosylases // *Biochem. Pharmacol.* 2006, *71*, 957.
11. Ostash, B.; Walker, S. Bacterial transglycosylase inhibitors // *Curr. Opin. Chem. Biol.* 2005, *9*, 459.

UOT 573:57.04

## SCREENING OF DURUM WHEAT GENOTYPES FOR DROUGHT TOLERANCE BASED ON STRESS TOLERANCE INDICES

N.Z. ASADOVA<sup>1</sup>, E.M. AKHUNDOVA<sup>1</sup>, S.SALAYEVA<sup>1</sup>, R. GULIYEV<sup>1</sup>, J. OJAGHI<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Baku State University, <sup>2</sup> Khazar University

n.asadova.z@gmail.com

### ABSTRACT

The present study has been conducted to evaluate the selection criteria for identification of drought tolerance in *Triticum durum*, so that suitable genotypes can be recommended for cultivation in drought-affected areas of the country. In order to determine suitable stress tolerance indices for screening of genotypes under drought conditions, grain yield of the samples under both non-stress and stress conditions was measured and different drought tolerance indices including Stress Susceptibility Index (SSI), Stress Tolerance (Tol), Mean Productivity (MP), Geometric Mean Productivity (GMP), Stress Tolerance Index (STI), Harmonic Mean (HM) were calculated. The correlation coefficients with 5% and 1% probability levels between  $Y_p$ ,  $Y_s$  and indices of drought tolerance were determined. The principal component analysis (PCA) and biplot were used to identify the main components of drought tolerance and to classify the genotypes studied into groups by degree of their stress tolerance.

**Key words:** stress tolerance indices, correlation, principal component analysis.

### СКРИНИНГ ГЕНОТИПОВ ТВЕРДОЙ ПШЕНИЦЫ НА ЗАСУХОУСТОЙЧИВОСТЬ НА ОСНОВЕ ИНДЕКСОВ СТРЕССОУСТОЙЧИВОСТИ

#### РЕЗЮМЕ

Данное исследование было проведено для оценки критериев определения засухоустойчивости твердой пшеницы, с целью последующей рекомендации подходящих генотипов для выращивания в областях страны, подверженных засухе. С целью определения подходящих индексов стрессоустойчивости для скрининга генотипов в засушливых условиях был подсчитан урожай зерна в контрольных и стрессовых условиях, вычислены различные индексы засухоустойчивости, включая индекс чувствительности к стрессу (SSI), толерантность (TOL), среднюю продуктивность (MP), среднюю геометрическую продуктивность (GMP), индекс толерантности к стрессу (STI), гармоническую среднюю (HM). Были определены коэффициенты корреляции с 5% и 1% уровнем вероятности между  $Y_p$ ,  $Y_s$  и индексами засухоустойчивости. Для выявления основных компонент засухоустойчивости и классификации изученных генотипов по степени устойчивости к стрессу использованы анализ главных компонент (PCA) и би-плот.

**Ключевые слова:** индексы стрессоустойчивости, корреляция, анализ главных компонент.

### STRESƏ DAVAMLILIQ İNDEKSLƏRİ ƏSASINDA BƏRK BUĞDA GENOTİPLƏRİNİN QURAQLIĞA DAVAMLILIĞA GÖRƏ SKRİNİNQİ

#### XÜLASƏ

Hazırkı tədqiqat bərk buğda nümunələrinin quraqlığa davamlılıq meyarlarının qiymətləndirilməsi və uyğun genotiplərin sonradan ölkənin quraqlığa meyilli ərazilərində becərilməsi üçün tövsiyə etmək məqsədi ilə aparılmışdır. Quraqlıq şəraitində genotiplərin skrininqi üçün uyğun olan stresə davamlılıq indekslərinin müəyyən edilməsi məqsədilə məhsuldarlıq göstəriciləri suvarılma və stres şəraitində hesablanmış, stresə həssaslıq indeksi (SSI), toleranlıq (TOL), orta məhsuldarlıq (MP), orta həndəsi məhsuldarlıq (GMP), stresə davamlılıq indeksi (STI), harmonik orta (HM) daxil olmaqla müxtəlif quraqlığa davamlılıq indeksləri hesablanmışdır.  $Y_p$ ,  $Y_s$  və quraqlığa davamlılıq indeksləri arasında 5% və 1% ehtimallıqla korrelyasiya əmsalları müəyyən edilmişdir. Quraqlığa davamlılığın əsas komponentlərini müəyyən etmək və tədqiq olunan genotipləri stresə davamlılıq dərəcəsinə görə təsnif etmək üçün əsas komponentlər analizi (PCA) və biplotdan istifadə edilmişdir.

**Açar sözlər:** stresə davamlılıq indeksləri, korrelyasiya, əsas komponentlərin analizi.

Nowadays cereals are the most important crops in the world with annual production reached 2,6 billion metric tons in 2018 [1]. After rice and corn, wheat holds the third position with 725 million tons produced last year [1].

Wheat is a principal source of energy, protein and dietary fibers in human nutrition. About 65% of wheat grain is directly used as food for humans, and the rest is consumed by livestock. In Azerbaijan wheat takes up about 36% of the total cultivated area [13].

In general, wheat is more adaptable to a wide range of growth conditions than other major cereal crops. Although there are numerous factors limiting agricultural productivity like diseases, insects, environmental fluctuations but drought is considered to be the main limitation in the areas with rain-fed cultivation. Yield losses from different diseases have been considerably reduced, due to the development of resistant varieties, but drought stress is still the major yield constraint. It affects many biochemical processes and prevents the expression of plants' full genetic potential [9].

Nowadays the world population is growing continuously and natural resources, including water resources, are also being depleted out. Ensuring stable high yields under such conditions requires selection of drought-tolerant cultivars with high water use efficiency.

Drought indices which provide a measure of drought tolerance based on loss of yield under stress conditions in comparison to normal conditions are used for screening of drought-tolerant genotypes.

The present study was carried out in order to assess the selection criteria for identification of stress tolerant durum wheat genotypes, which can be recommended for further cultivation in drought-affected areas of Azerbaijan.

## 1. Material and methods

### 1.1. Experimental design and materials

Fifty varieties of durum wheat (*Triticum durum* Desf.) listed in Table 1 were obtained from National Genbank of Azerbaijan Genetic Resources Institute, Azerbaijan National Academy of Sciences. The research was including two different experiments. In each experiment, fifty genotypes were sown in a randomized complete blocks design (RCBD) with two replications during 2015-2016 growing season. One of the experiments was carried out at Gobustan Regional Experimental Station (drought stress) and the other experiment was conducted under non-stress conditions at Absheron Experimental Station of Genetic Resources Institute, Azerbaijan National Academy of Sciences (with supplemental irrigation). Gobustan Regional Experimental Station located in rainfed conditions on the mountain slopes of Shirvan region is characterized by continental climate with mean annual precipitation of 350-400 mm and mean annual temperature of 12°C (altitude 760 m above sea level).

Table 1. Samples of durum wheat used for drought tolerance assessment

No	Sample	Variety	No	Sample	Variety
1	BB-FS-0151	v.leucurum	26	BB-FS-01583	v.aegyptiacum
2	BB-FS-0159	v. mutico leucurum	27	BB-FS-015128	v.boeuffi
3	BB-FS-01512	v.hordeiforme	28	BB-FS-015144	v.apulicum
4	BB-FS-01513	v.mutico hordeiforme	29	BB-FS-015146	v.coerulescens
5	BB-FS-01516	v.mutico hordeiforme	30	BB-FS-015133	v.coerulescens
6	BB-FS-01519	v.murciense	31	Ag bugda	v.affine
7	BB-FS-01520	v.murciense	32	Sari bugda	v. hordeiforme
8	BB-FS-01526	v.affine	33	Qaraqilchiq	v.provinciale
9	BB-FS-01532	v.affine	34	Qara bugda	v. leucomelan
10	BB-FS-01533	v.mutico affine	35	Bozakh	v.hordeiforme
11	BB-FS-01535	v.erythromelan	36	Vuqar	v. leucurum

12	BB-FS-01539	v.melanopus	37	Arandeni	v.apulicum
13	BB-FS-01541	v.melanopus	38	Sherq	v.leucurum
14	BB-FS-01543	v.mutico melanopus	39	Khoranka	v.horanoleucurum
15	BB-FS-01546	v.coerulescens	40	Sevinj	v. hordeiforme
16	BB-FS-01551	v.niloticum	41	Jafari	v.horanoleucurum
17	BB-FS-01556	v.obscurum	42	Ag bugda 13	v.leucurum
18	BB-FS-01557	v.obscurum	43	Shirvan 3	v.affine
19	BB-FS-01569	v.alboprovinciale	44	Mugan	v.leucomelan
20	BB-FS-01573	v.alexandrinum	45	Mirbeshir 50	v.leucurum
21	BB-FS-01574	v.reichenbachii	46	Qaraqilchıq 2	v.apulicum
22	BB-FS-01576	v.africanum	47	Tartar	v.provinciale
23	BB-FS-01579	v.lybicum	48	Bereketli 95	v.hordeiforme
24	BB-FS-01580	v.lybicum	49	Alinje 84	v.leucurum
25	BB-FS-01589	v.hordeiforme	50	Qarabag	v.provinciale

## 1.2. Calculation of drought tolerance indices

In order to determine suitable stress tolerance indices for screening of cultivars under drought conditions, grain yield of cultivars under both non-stress and stress conditions was measured. A suitable index must have a significant correlation with grain yield under both the conditions [13].

Different drought tolerance indices including Stress Susceptibility Index (SSI), Stress Tolerance (Tol), Mean Productivity (MP), Geometric Mean Productivity (GMP), Stress Tolerance Index (STI), Harmonic Mean (HM) were calculated according to the formulas (Table 2) based on grain yield under rain-fed ( $Y_s$ ) and supplemental irrigation ( $Y_p$ ) conditions.

**Table 2.** Drought tolerance indices and their calculation

Drought tolerance indices	Formula for calculation	Reference
Tolerance	$TOL = Y_{pi} - Y_{si}$	(ROSIELLE and HAMBLIN, 1981)
Mean productivity	$MP = (Y_{pi} + Y_{si})/2$	(ROSIELLE and HAMBLIN, 1981)
Geometric mean productivity	$GMP = \sqrt{Y_{pi} \times Y_{si}}$	(FERNANDEZ, 1992)
Stress susceptibility index	$SSI = 1 - (Y_{si}/Y_{pi})/1 - (Y_s/Y_p)$	(FISCHER and MAURER, 1978)
Stress tolerance index	$STI = (Y_{pi} \times Y_{si})/2$	(FERNANDEZ, 1992)
Harmonic mean	$HM = 2 (Y_{pi} \times Y_{si}) / (Y_{pi} + Y_{si})$	(KRISTIN <i>et al.</i> , 1997)

In the formulas above,  $Y_{pi}$  and  $Y_{si}$  indicate grain yield of each genotype under non-stress and stress conditions, respectively;  $Y_p$  and  $Y_s$  indicate mean grain yield of all genotypes under non-stress and stress conditions, respectively.

## 2. Results and their discussion

### 2.1 Comparing cultivars based on the tolerance indices and their ranking

The genotypes studied were ranked according to the value of the each index (Table 3). Genotype № 28 ranked first for STI, GMP and MP. With respect to these indices, the following seven genotypes were usually among the top seven: № 28, 15, 49, 44, 45, 42 and 41. Our results correspond to the results obtained by Mevlut & Sait [8] who reported that similar ranks for the genotypes were observed by GMP, MP and STI indices and suggested that these three parameters could be used equally for selecting drought-tolerant genotypes. The best performers for SSI and TOL were genotypes № 38, 31 and 45. Ilker et al. [5] concluded that MP, GMP and STI values were suitable parameters to select high yielding wheat genotypes in both stress and non-stress conditions whereas TOL and SSI values were better indices to determine tolerance levels.

Table 3. Drought tolerance indices of the tested durum wheat genotypes with ranking\*

Genotype	Yp	Ys	SSI	TOL	GMP	STI	MP	HM
1	2.93	2.37	0.869 (26)	0.560 (28)	2.635 (8)	0.930 (8)	2.650 (8)	2.620(8)
2	3.05	1.27	2.653 (48)	1.780 (46)	1.968 (31)	0.758 (26)	2.160 (26)	1.793(32)
3	2.87	2.02	1.346 (33)	0.850 (35)	2.408 (16)	0.858 (16)	2.445(16)	2.371(14)
4	3.47	1.71	2.305 (44)	1.760 (45)	2.436 (13)	0.909 (12)	2.590(12)	2.291(17)
5	1.5	0.44	3.212 (50)	1.060 (40)	0.812 (50)	0.340 (50)	0.970(50)	0.680(50)
6	3.28	2	1.774 (37)	1.280 (42)	2.561 (11)	0.926 (9)	2.640 (9)	2.485(11)
7	2.68	1.47	2.052 (39)	1.210 (41)	1.985 (30)	0.728 (29)	2.075 (29)	1.899(30)
8	3.38	1.57	2.434 (46)	1.810 (47)	2.304 (17)	0.868 (14)	2.475 (14)	2.144(24)
9	1.9	0.98	2.201 (42)	0.920 (37)	1.365 (46)	0.505 (44)	1.440 (44)	1.293(47)
10	1.5	1.6	-0.303(14)	-0.100(14)	1.549 (39)	0.544 (39)	1.550 (39)	1.548(39)
11	2.64	1.6	1.791 (38)	1.040 (38)	2.055 (29)	0.744 (27)	2.120 (27)	1.992(29)
12	1.4	1.98	-1.883 (2)	-0.580 (4)	1.665 (37)	0.593 (37)	1.690 (37)	1.640(36)
13	3.38	1.83	2.084 (40)	1.550 (43)	2.487 (12)	0.914 (10)	2.605 (10)	2.374(13)
14	1.67	0.89	2.123 (41)	0.780 (33)	1.219 (48)	0.449 (48)	1.280 (48)	1.161(48)
15	4.68	1.98	2.622 (47)	2.700 (50)	3.044 (2)	1.168 (2)	3.330 (2)	2.783(5)
16	1.2	1.54	-1.288 (4)	-0.340 (7)	1.359 (47)	0.481 (47)	1.370 (47)	1.349(46)
17	2.99	1.95	1.581 (36)	1.040 (39)	2.415 (14)	0.867 (15)	2.470 (15)	2.361(15)
18	1.85	1.54	0.762 (24)	0.310 (22)	1.688 (36)	0.595 (36)	1.695 (36)	1.681(35)
19	2.9	1.07	2.868 (49)	1.830 (48)	1.762 (33)	0.696 (32)	1.985 (32)	1.563(38)
20	1.2	0.95	0.947 (29)	0.250 (21)	1.068 (49)	0.377 (49)	1.075 (49)	1.060(49)
21	2.53	2.05	0.862 (25)	0.480 (27)	2.277 (19)	0.804 (20)	2.290 (20)	2.265(18)
22	1.54	1.92	-1.122 (6)	-0.380 (6)	1.720 (35)	0.607 (35)	1.730 (35)	1.709(33)
23	1.72	2	-0.740 (9)	-0.280 (8)	1.855 (32)	0.653 (33)	1.860 (33)	1.849(31)
24	2.52	1.95	1.028 (30)	0.570 (30)	2.217 (24)	0.784 (25)	2.235 (25)	2.199(22)
25	2.47	2.07	0.736 (23)	0.400 (26)	2.261 (20)	0.796 (21)	2.270 (21)	2.252(19)
26	2.67	1.84	1.413 (34)	0.830 (34)	2.216 (25)	0.791(24)	2.255 (24)	2.179(23)
27	2.21	2.4	-0.391(12)	-0.190(13)	2.303 (18)	0.809 (19)	2.305 (19)	2.301(16)
28	4.6	2.15	2.421 (45)	2.450 (49)	3.145 (1)	1.184 (1)	3.375 (1)	2.930(2)
29	3.17	1.59	2.266 (43)	1.580 (44)	2.245 (22)	0.835 (18)	2.380 (18)	2.118(25)
30	2.17	1.95	0.461 (18)	0.220 (20)	2.057 (28)	0.723 (30)	2.060 (30)	2.054(27)
31	1.77	2.4	-1.618 (3)	-0.630 (3)	2.061 (26)	0.732 (28)	2.085 (28)	2.037(28)
32	1.49	1.58	-0.275(15)	-0.090(15)	1.534 (41)	0.539 (41)	1.535 (41)	1.534(40)
33	1.41	1.68	-0.870 (8)	-0.270 (9)	1.539 (40)	0.542 (40)	1.545(40)	1.533(41)
34	1.7	1.52	0.481 (19)	0.180 (19)	1.607 (38)	0.565 (38)	1.610 (38)	1.605(37)
35	1.51	1.37	0.421 (17)	0.140 (16)	1.438 (44)	0.505 (45)	1.440 (45)	1.437(44)
36	2.04	2.5	-1.025 (7)	-0.460 (5)	2.258 (21)	0.796 (22)	2.270 (22)	2.247(20)
37	1.6	1.43	0.483 (20)	0.170 (18)	1.513 (42)	0.532 (43)	1.515 (43)	1.510(42)
38	1.4	2.12	-2.338 (1)	-0.720 (1)	1.723 (34)	0.618 (34)	1.760 (34)	1.686(34)
39	2.14	1.98	0.340 (16)	0.160 (17)	2.058 (27)	0.723 (31)	2.060 (31)	2.057(26)
40	2.29	2.54	-0.496(10)	-0.250(11)	2.412 (15)	0.847 (17)	2.415 (17)	2.409(12)
41	2.87	2.54	0.523 (21)	0.330 (24)	2.700 (7)	0.949 (7)	2.705 (7)	2.695(7)
42	3.08	2.47	0.900 (27)	0.610 (31)	2.758 (6)	0.974 (6)	2.775 (6)	2.741(6)
43	2.47	2.68	-0.386(13)	-0.210(12)	2.573 (10)	0.904 (13)	2.575 (13)	2.571(10)
44	3.4	2.5	1.203 (31)	0.900 (36)	2.915 (4)	1.035 (4)	2.950 (4)	2.881(3)
45	2.5	3.2	-1.273 (5)	-0.700 (2)	2.828 (5)	1.000 (5)	2.850 (5)	2.807(4)
46	1.8	1.24	1.414 (35)	0.560 (29)	1.494 (43)	0.533(42)	1.520 (42)	1.468(43)
47	2.8	2.41	0.633 (22)	0.390 (25)	2.598 (9)	0.914 (11)	2.605 (11)	2.590(9)
48	1.54	1.23	0.915 (28)	0.310 (23)	1.376 (45)	0.486 (46)	1.385 (46)	1.368(45)
49	2.85	3.12	-0.431(11)	-0.270(10)	2.982 (3)	1.047 (3)	2.985 (3)	2.979 (1)
50	2.65	1.89	1.304 (32)	0.760 (32)	2.238 (23)	0.796 (23)	2.270 (23)	2.206(21)

\* The numbers in the parentheses are the genotype ranks for each index.

## 2.2. Correlation analysis

In order to determine the most suitable criteria for drought tolerance, the correlation coefficients between  $Y_p$ ,  $Y_s$  and indices of drought tolerance were calculated (Table 4). The correlation analysis between grain yield and drought tolerance indices can be a good criterion for screening of the most tolerant cultivars. There is a significant and positive correlation between yield in non-stress conditions ( $Y_p$ ) and all the calculated indices. Yield in stress conditions ( $Y_s$ ) significantly and positively correlated with GMP, MP, STI, HM indicating that these criteria were more effective when identifying high-yielding cultivars under different conditions. But grain yield under stress ( $Y_s$ ) negatively correlated with Tol and SSI indices. These results were in accordance with the conclusions about positive correlation between MP, GMP,  $Y_s$  and  $Y_p$  made by Toorchi et al. [14].

**Table 4.** Correlation between grain yield and drought tolerance indices

Indices	$Y_p$	$Y_s$	SSI	TOL	GMP	STI	MP	HM
$Y_p$	1							
$Y_s$	0.338**	1						
SSI	0.575**	-0.508*	1					
TOL	0.766**	-0.346**	0.92**	1				
GMP	0.832**	0.800**	0.078	0.283*	1			
STI	0.886**	0.736**	0.163	0.381**	0.993**	1		
MP	0.886**	0.736**	0.163	0.381**	0.993**	1.00**	1	
HM	0.768**	0.851**	-0.004	0.184	0.993**	0.972**	0.972**	1

$Y_p$ : yield under non-stress conditions;  $Y_s$ : yield under stress conditions, SSI: stress susceptibility index, TOL: tolerance index, GMP: geometric mean productivity, STI: stress tolerance index, MP: mean productivity, HM: harmonic mean, \*\*and\* significant at the 0.01and 0.05 probability levels, respectively.

## 2.3. Principal component analysis and biplot

In order to distinguish the main components of drought tolerance, the principal component analysis has been performed. Two main components accounting for 98.90% (68.02% and 30.88 % respectively) of the variance were selected (Fig.1). The first component contains high positive loadings of  $Y_p$ , STI, GMP, MP and HM , while the second component includes high positive scores for TOL and SSI and high negative loading for  $Y_s$ . Therefore, the first component can be served as the potential productivity dimension, while the second component should be used as the stress tolerance dimension.

Thus, we can conclude that the genotypes having the high and positive value of PC1 on biplot will give high yields under both stress and non-stress conditions. In turn, PC2 separates the stress-tolerant genotypes from non-tolerant ones. Low values of PC2 mean low TOL and SSI values, and high yield under stress. Thus, selection of genotypes that have high PC1 and low PC2 are suitable for both stress and non-stress environments.

Our results coincide with the findings reported by Kaya et al. [6] who concluded that genotypes with larger PC1 and lower PC2 scores gave high yields (stable genotypes), and genotypes with lower PC1 and larger PC2 scores had low yields (unstable genotypes).

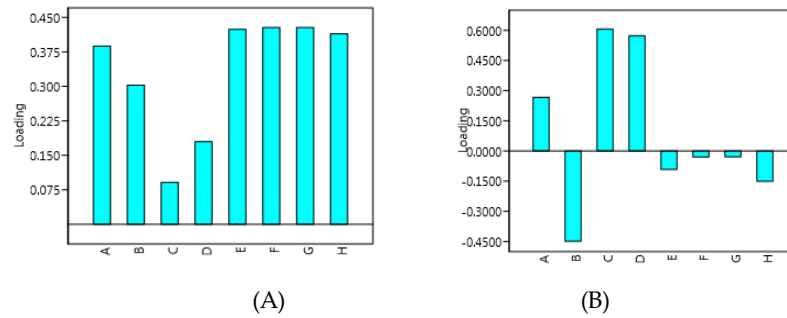


Fig. 1. Loading plots for PC1 (A) and PC2 (B).

Here A, B, C, D, E, F, G, H indicate Yp, Ys, SSI, TOL, GMP, STI, MP and HM respectively.

In addition, we can make conclusions about the correlation coefficient between any two indices which can be approximately defined by the cosine of the angle between their vectors. Thus,  $r = \cos 180^\circ = -1$ ,  $\cos 0^\circ = 1$ , and  $\cos 90^\circ = 0$  [15]. The biplot drawn on the basis of PCA scores (Fig.2) reveals: (1) a strong negative association of SSI and TOL with Ys, as indicated by obtuse angles between their vectors, (2) a near-zero correlation between SSI and GMP with HM as indicated by the near perpendicular vectors and (3) a positive association between Yp and Ys with MP, GMP, and STI, as indicated by the acute angles. The results obtained from the biplot confirm correlation analysis. These findings correspond to the reports made by Golabadi et al [4].

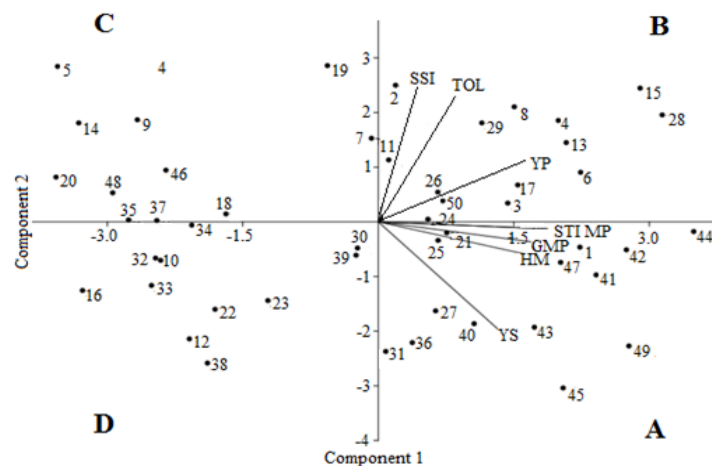


Fig. 2. Biplot drawn on the basis of PCA and distribution of the genotypes

According to Fernandez classification [2], the genotypes can be divided into four groups based on their performance in stress and non-stress conditions: (A) genotypes expressing high productivity in both conditions, (B) those producing high yields only under irrigation, (C) genotypes producing low yield in both stress and non-stress conditions, and (D) those giving relatively higher yield only in stress conditions. The optimal selection criterion should distinguish Group A from the other three groups.

When the present genotypes were grouped into the above mentioned four categories based on their production under irrigation and drought conditions, it was found that genotypes encoded with numbers 41, 43, 45, 47, 49 in group A have high performance in both stress and normal conditions. Genotypes 4, 6, 13, 15, 28 (group B) yield well only under irrigation, genotypes of group C (5, 9, 14, 20) give low yields under both conditions, while genotypes encoded with numbers 10, 12, 16, 32, 33, 38 (group D) yield highly only in stress conditions.

## Conclusions

According to the results of PCA and biplot, STI, GMP and MP may be used to identify tolerant genotypes that produce high yield under both conditions, whereas high TOL and SSI indicate genotypes having high yield only under irrigated conditions. In conclusion, this study showed that drought stress significantly reduced the yield of some genotypes while others were tolerant to drought, which suggested genetic variability for drought tolerance in the material studied.

So, we can conclude that the evaluation of genotypes should be based on the combination of stress tolerance indices (both productivity and tolerance), and the genotypes of the three above-mentioned categories (highly productive under both conditions, only under irrigation or under stress) may be used for cultivation depending on their suitability for certain environmental conditions.

## REFERENCES

1. FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations): [www.fao.org](http://www.fao.org)
2. Fernandez, G. C. J. (1992). Effective selection criteria for assessing plant stress tolerance. In: Proceedings of the International Symposium on *Adaptation of Vegetables and other Food Crops in Temperature and Water Stress*, Chapter 25, Taiwan, 13-16 August, p. 257-270.
3. Fischer, R., Maurer, R. (1978). Drought resistance in spring wheat cultivars. I. Grain yield responses. *Australian Journal of Agricultural Research*, 29, p. 897 - 912.
4. Golabadi, M., Arzani, A., Maibody, S.A.M. (2006) Assessment of drought tolerance in segregating populations in durum wheat. *African Journal of Agricultural Research*, vol. 1, p.162-171
5. Ilker, E., Tatar, O., Aykut Tonk, F., Tosun, M. (2011). Determination of tolerance level of some wheat genotypes to post-anthesis drought. *Turkish Journal of Field Crops*, vol. 16(1), p.59-63.
6. Kaya, Y., Palta, C., Taner, S. (2002). Additive main effects and multiplicative interactions analysis of yield performances in bread wheat genotypes across environments. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, vol. 26, p.275- 279.
7. Kristin et al (1997). Improving common bean performance under drought stress. *Crop Science*, vol. 37, p. 43-50
8. Mevlut, A., Sait, Ch. ( 2011). Evaluation of drought tolerance indices for selection of Turkish oat (*Avena sativa* L.) landraces under various environmental conditions. *Zemdirbyste Agricul*, vol.98 (2), p.157-166
9. Mitra, J.( 2001). Genetics and genetic improvement of drought resistance in crop plants. *Current Science*, vol. 80, p. 758-762.
10. Nouri, A., Etmnan, A., Jaime, A., da Silva, T., Mohammadi, R. (2011). Assessment of yield, yield-related traits and drought tolerance of durum wheat genotypes (*Triticum turjidum* var. durum Desf.). *Aust J Crop Science*, vol.5, p. 8-16
11. Raman et al. (2012): Drought yield index to select high yielding rice lines under different drought stress severities. *Rice*, vol.5, p.31.
12. Rosielle, A., Hamblin, J. (1981) Theoretical aspects of selection for yield in stress and non-stress environment. *Crop Science*, vol. 21, p.943-946
13. The State Statistical Committee of Azerbaijan Republic: [www.stat.gov.az](http://www.stat.gov.az)
14. Toorchi, M., Naderi, R., Kanbar, A., Shakiba, M. R. (2012). Response of spring canola cultivars to sodium chloride stress. *Annals of Biological Research*, vol. 2 (5), p.312-322.
15. Yan, W, Rajcan, I (2002). Biplot analysis of test sites and trait relations of soybean in Ontario. *Crop Science*, vol. 42, p.11-20



UOT:

## TRİ- VƏ TETRAMETİLENDİBROMİD ƏSASINDA GEMİNİ TIPLİ SƏTHİ-AKTİV MADDƏLƏRİN ALINMASI VƏ XARAKTERİSTİKALARI

Seyid Zeynəb F. HƏŞİMƏDƏ

AMEA Y.H. Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu  
Bakı, Azərbaycan

### XÜLASƏ

Yeni sinif gemini səthi-aktiv maddələr sintez etmək üçün birinci mərhələdə dodesilamin 1:2 mol nisbətində propilen oksidi ilə oksipropilləşdirilmişdir. İkinci mərhələdə, alınmış di-(2-hidroksi-propil)dodesilamin alkilendibromidlərlə (1,3-dibrompropan və 1,4-dibrombutan) qarşılıqlı təsirindən ammonium duzlarına çevrilmişdir. Sintez edilmiş gemini səthi-aktiv maddələrin quruluşları müxtəlif fiziki-kimyəvi, həmçinin spektroskopik üsullarla təsdiq edilmişdir. Tenziometrik metodla gemini səthi-aktiv maddələrin sulu məhlullarının hava sərhədində səthi gərilmələri, konduktometrik metodla isə xüsusi elektrik keçiricilikləri təyin edilmişdir. Gemini səthi-aktiv maddələrin neftiyyəci və neftdispersləyici xassələri Pirallahi nefti təmsalında tədqiq edilmişdir.

**Açar sözlər:** gemini səthi-aktiv maddələr, alkilendibromid, dodesilamin, propilen oksidi, neftiyyəmə və neftdispersləmə.

### ПОЛУЧЕНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОВЕРХНОСТНО-AKTИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ ТРИ-И ТЕТРАМЕТИЛЕНДИБРОМИДА

#### РЕЗЮМЕ

Для синтеза новые гемини поверхностно-активных веществ (ПАВ) в первой стадии додециламина был оксипропилирован пропиленоксидом при соотношении 1:2(моль). На втором этапе ди-(2-гидрокси-пропил)додециламин был превращен в соль аммония взаимодействием с алкилендибромидом (1,3-дибромпропана и 1,4-дибромбутана). Структура синтезированных гемини-ПАВ подтверждена различными химическими, а также спектроскопическими методами. Для синтезированных гемини-ПАВ определены значения поверхностного натяжения их водных растворов на границе с воздухом и построены изотермы поверхностного натяжения, методом кондуктометрии определены значения удельной электропроводности их водных растворов. Нефтесобирательные и нефте-диспергирующие свойства гемини-ПАВ были изучены на примере нефти Пираллахи.

**Ключевые слова:** гемини-ПАВ, алкилендибромиды, додециламин, пропиленоксид, нефтесобирание и диспергирование.

### OBTAINMENT AND CHARACTERISTICS OF SURFACE-ACTIVE SUBSTANCES BASED ON TRİ- AND TETRAMETYLENEDİBROMİDE

#### ABSTRACT

For the synthesis of new gemini surface-active substances, at the first step, dodecylamine was propoxylated with propylene oxide at the a ratio of 1: 2 (mol). At the second step, di- (2-hydroxypropyl)dodecylamine was converted to ammonium salts by the interaction of alkylendibromide (1,3-dibromopropane and 1,4-dibrombutane). The structure of the synthesized gemini surfactants has been confirmed by various physical and chemical, as well as spectroscopic methods. For the synthesized gemini surfactants, surface tension values of their aqueous solutions at the border with air were determined and surface tension isotherms were built. The values of specific electroconductivity of their aqueous solutions were determined by conductometrics method. The oil-collecting and oil-dispersing properties of the gemini surface-active substances have been studied on the example of Pirallahi crude oil.

**Keywords:** gemini surface-active substances, alkylendibromide, dodecylamine, propylene oxide, oil-collecting and oil dispersing.

## Giriş

Adi monomer səthi-aktiv maddələrlə (SAM) müqayisədə, gemini səthi-aktiv maddələr daha yüksək fiziki-kimyəvi xüsusiyyətlərə - daha yüksək səthi aktivliyə, olduqca aşağı KMQ-yə və Krafft nöqtəsinə, daha yüksək həllolma qabiliyyətinə, yaxşı nəmləndirmə, yuyuculuq və emulsiya əmələ gətirmə qabiliyyətinə malikdir [1-4]. SAM-ların əsas istehlakçıları arasında mədən və emal sənayesi (neft istehsalı, flotasiya prosesləri və s.) metallurjiya sənayesi və nəqliyyat (sürtkü yağları və kəsici mayelər), toxuculuq sənayesi, tikinti sənayesi, polimer materialları və örtüklər istehsalı sənayesi, həmçinin tibb, qida maddələri və ətriyyat istehsalı, yangınsöndürmə (sabit və çoxlu miqdarda köpük istehsalı) və s. sahələr qeyd edilə bilər [5,6]. SAM-lar sırasında olan kation tipli gemini SAM-lar son vaxtlar olduqca geniş istifadə olunur. Kation tipli gemini SAM-lar əsasən, iki hidrofob və iki hidrofil baş qrupuna malikdir. Bu tip SAM-ların adi SAM-lara nisbətən molekulyar quruluşunda fərqlərə və daha yüksək səthi aktivliyə malik olması son vaxtlar tədqiqatçıların diqqətini cəlb etmişdir. Bu səbəbdən kation aktiv SAM-ların sintezinin inkişafı zaman keçdikcə sürətlənmişdir.

Təqdim olunan məqalə fərqli speyser qruplu yeni tip gemini SAM-ların sintezi və onların xassələrinin tədqiqinə həsr edilmişdir.

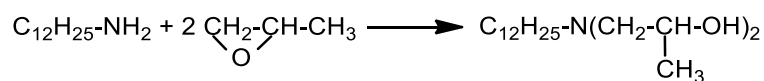
## Təcrübi hissə

### İstifadə edilmiş cihazlar və reagentlər

$^1\text{H}$  NMR və  $^{13}\text{C}$  NMR spektrlər Bruker TOP SPIN spektrometrinin köməyi ilə uyğun olaraq 300.13 MHz və 75.46 MHz tezliklərdə  $\text{D}_2\text{O}$  həlledicisində çəkilmişdir. İQ spektrlər ALPHA FT-IR spektrometrində (Bruker) çəkilmişdir. Propilen oksidi (PO) "Üzvi sintez" zavodunun (Sumqayıt) məhsuludur və keyfiyyəti QOST - 23001-88-in tələblərinə cavab verir. Dodesilamin kimi təmizlik dərəcəsi >98% (Alfa Aesar GmbH & Co KG; Almaniya), 1,3-dibrompropan kimi təmizlik dərəcəsi >98% (Alfa Aesar, İngiltərə) və 1,4-dibrombutan kimi təmizlik dərəcəsi >97% (Sigma Aldrich, Yaponiya) olan məhsullardan istifadə edilmişdir.

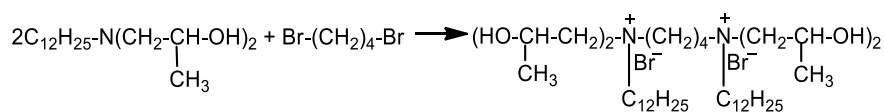
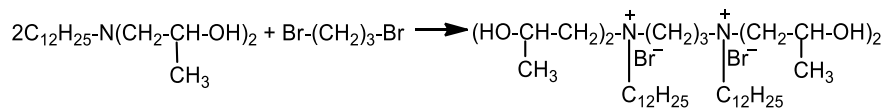
### Gemini SAM-ların sintez metodu

Birinci mərhələdə dodesilamin PO ilə 1:2 mol nisbətində aşağıdakı sxem üzrə oksipropiləşdirilmişdir [7]:



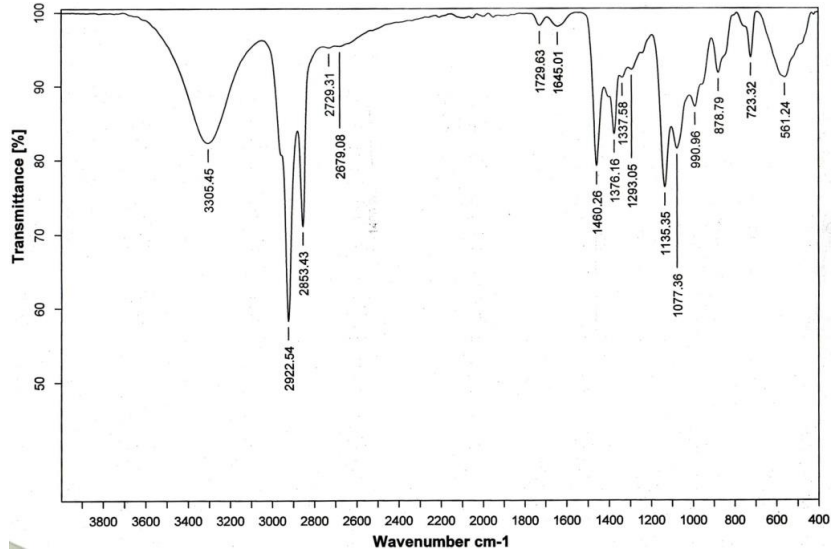
Sxem 1. Di-(2-hidroksipropil)dodesilaminin sintezi reaksiyasının sxemi

İkinci mərhələdə isə sintez edilmiş di-(2-hidroksipropil)dodesilaminin 1,3-dibrompropan və 1,4-dibrombutan ilə aşağıdakı sxem üzrə reaksiyaları aparılmışdır:



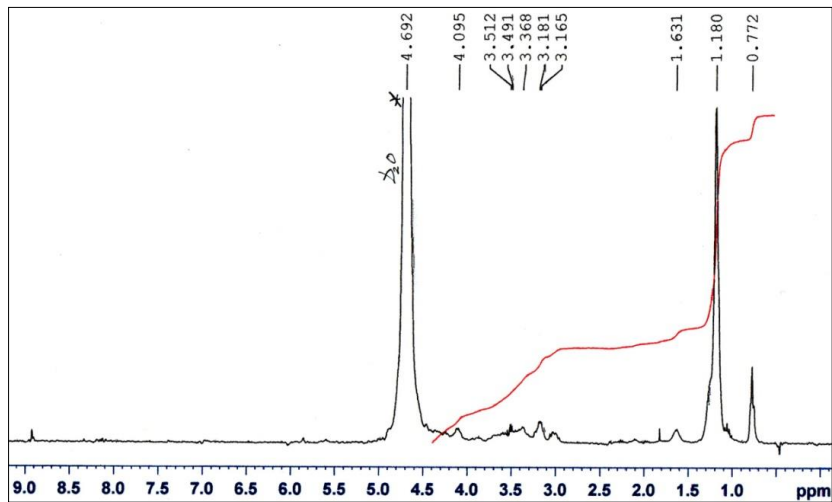
Sxem 2. Gemini səthi-aktiv maddələrin sintezinin reaksiya sxemləri

0.05 mol di-(2-hidroksipropil)dodesilamin və 25 mL aseton yastıdıblı ikiboğazlı kolbaya daxil edilmişdir. Qarışıq tam homogen hala keçdikdən sonra onun üzərinə 0.025 mol 1,3-dibrompropan (və ya 1,4-dibrombutan) əlavə edilmişdir. Reaksiya maqnit qarışdırıcı, əks soyuducu və qızdırıcı ilə təmin olunmuş kolbada, 18-20 saat müddətində qarışığın qaynama temperaturunda aparılmışdır. Sintez edilmiş gemini SAM-ları reaksiya qarışığından ayırmaq üçün son qarışıq vakuumda distillə edilmiş, həlledicidən və reaksiyaya daxil olmamış 1,3-dibrompropandan təmizlənmişdir. Gemini SAM-ı təmizləmək üçün soyuq asetonunda 3 dəfə təkrar kristallaşdırılmışdır. Gemini SAM-ların çıxımı 85-90% olmuşdur. SAM-ların quruluşları İQ- və NMR-spektroskopiya metodları ilə təsdiq edilmişdir (Şək. 1-4).



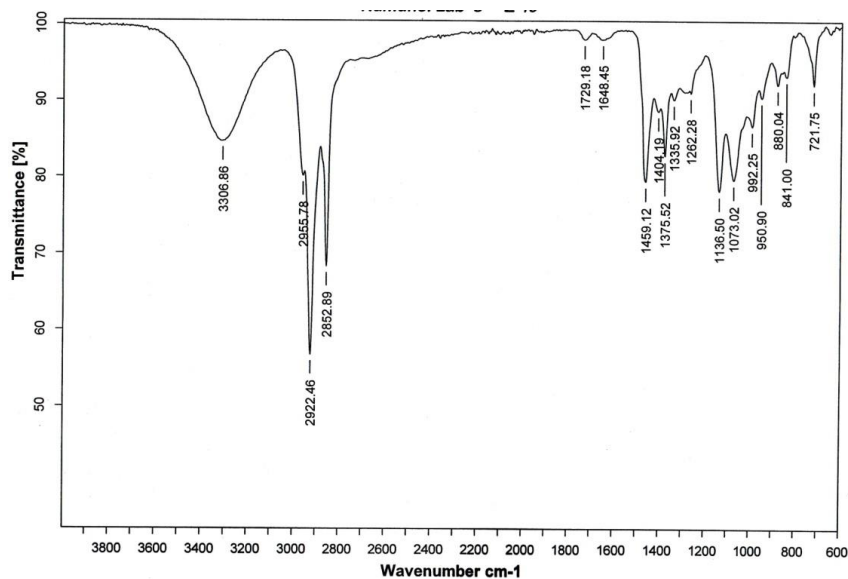
Şək. 1.  $C_{12}C_3C_{12}[\text{iso-Pr(OH)}]_2$  gemini SAM-ın İQ-spektri

Şək. 1-də verilmiş İQ-spektrdə aşağıdakı udma zolaqları müşahidə edilir ( $\nu$ ,  $\text{sm}^{-1}$ ): 3305  $\nu$  (OH), 2922 və 2853  $\nu$  (CH), 1460, 1376 və 1337  $\delta$  (CH), 1135  $\nu$  (C-N), 1077 və 990  $\nu$  (C-O), 723  $\delta$   $-(\text{CH}_2)_x$ .



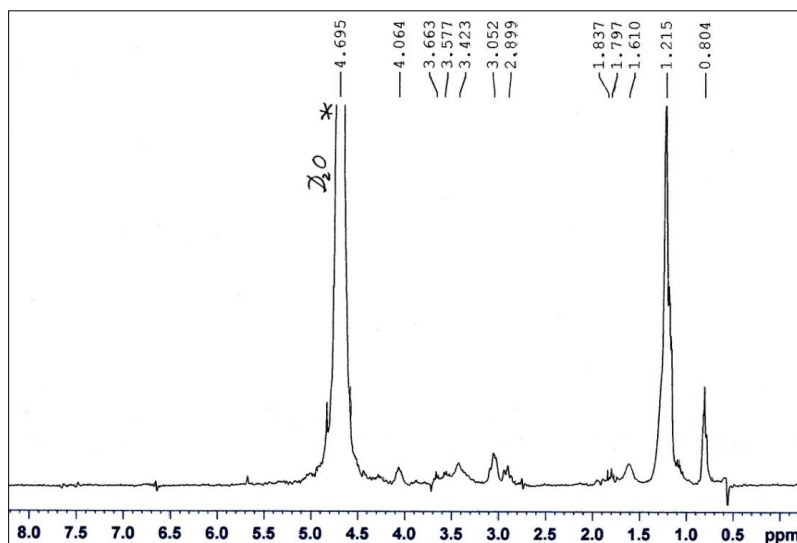
Şək. 2.  $C_{12}C_3C_{12}[\text{iso-Pr(OH)}]_2$  gemini SAM-ın  $^1\text{H}$  NMR-spektri

$C_{12}C_3C_{12}[\text{iso-Pr(OH)}]_2$  gemini SAM-ın  $^1\text{H}$  NMR spektrində (300.13 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ) aşağıdakı piklər vardır.  $\delta$  (ppm): 0.77 ( $\text{CH}_3$ ), 1.10 ( $\text{CH-CH}_3$ ), 1.25 ( $\text{CH}_2$  zənciri), 1.63 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$ ), 3.17-3.18 ( $\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}$ ), 3.36-3.51 ( $\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 4.09 ( $\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH-OH}$ ).



Şək. 3.  $C_{12}C_4C_{12}$ [iso-Pr(OH)]<sub>2</sub> gemini SAM-ın İQ-spektri

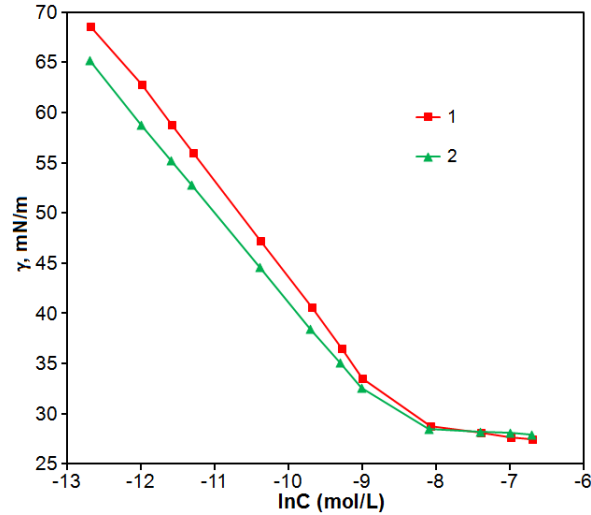
Şək. 3-də verilmiş İQ-spektrdə aşağıdakı udma zolaqları müşahidə edilir ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3306  $\nu$  (OH), 2955, 2922 və 2852  $\nu$  (CH), 1459, 1375 və 1336  $\delta$  (CH), 1136  $\nu$  (C-N), 1073 və 950  $\nu$  (C-O), 721  $\delta$   $-(CH_2)_x$ .



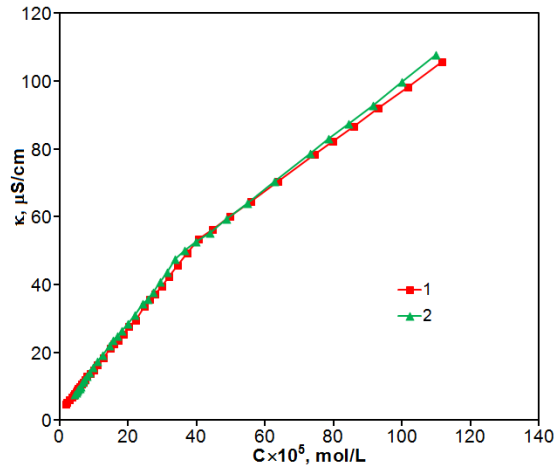
Şək. 4.  $C_{12}C_4C_{12}$ [iso-Pr(OH)]<sub>2</sub> gemini SAM-ın <sup>1</sup>H NMR-spektri

$C_{12}C_4C_{12}$ [iso-Pr(OH)]<sub>2</sub> gemini SAM-ın <sup>1</sup>H NMR-spektrində (300.13 MHz, D<sub>2</sub>O) aşağıdakı piklər vardır.  $\delta$  (ppm): 0.80 ( $\underline{CH}_3$ ), 1.10 ( $\underline{CH}-\underline{CH}_3$ ), 1.22 ( $\underline{CH}_2$  zəncir), 1.61-1.84 ( $\underline{CH}_2-\underline{CH}_2-N^+$ ), 2.99-3.05 ( $N^+-\underline{CH}_2-\underline{CH}$ ), 3.42-3.66 ( $N^+-\underline{CH}_2-\underline{CH}_2$ ) 4.06 ( $N^+-\underline{CH}_2-\underline{CH}-OH$ ).

Sintez edilmiş kation aktiv tipli SAM-ların səthi gərilmələri tenziometrin köməki ilə ölçülmüşdür. İstifadə edilmiş distillə suyunun hava ilə sərhəddə 25 °C-də səthi gərilməsi 72.0 mN/m-ə bərabər olmuşdur. Hər iki sintez olunmuş maddə üçün 12 sayda müxtəlif faizli məhlullar hazırlanmış və məhlullarının göstərdiyi səthi gərilmə qiymətlərinə əsasən müvafiq qrafiklər qurulmuşdur (Şək. 5). Alınmış qrafiklərə əsasən SAM-ların ktirik misellaəmələgəlmə qatılıqları (KMQ) təyin edilmiş və həmin qatılığa uyğun gələn səthi gərilmənin qiyməti təyin edilmişdir. Alınmış nəticələr cədvəl 1-də göstərilmişdir. Cədvəldən görüldüyü kimi speyser zəncirinin uzunluğu artdıqca KMQ və  $\gamma_{KMQ}$  qiyməti azalır.



Şək. 5.  $C_{12}C_3C_{12}[\text{iso-Pr}(\text{OH})]_2$  (1) və  $C_{12}C_4C_{12}[\text{iso-Pr}(\text{OH})]_2$  (2) gemini SAM-ların səthi gərilmə izotermələri



Şək. 6.  $C_{12}C_3C_{12}[\text{iso-Pr}(\text{OH})]_2$  (1) və  $C_{12}C_4C_{12}[\text{iso-Pr}(\text{OH})]_2$  (2) gemini SAM-ların xüsusi elektrik keçiriciliklərinin qatılıqdan asılılıq izotermələri

SAM-ların sulu məhlullarının xüsusi elektrik keçiriciliyini ölçmək üçün konduktometr-dən istifadə olunmuşdur. Hər iki SAM-ın distillə suyunda 0,1-0,0018%-li məhlulları hazırlanmışdır. Məhlulları bir gün saxladıqdan sonra 25 °C-də xüsusi elektrik keçiricilikləri təyin edilmişdir. Alınmış qiymətlərə əsasən izoterm ayrılır qurulmuş (şək 6) və qrafiklərə əsasən SAM-ın əks ionunun əlaqələnmə dərəcəsi -  $\beta$  hesablanmışdır (cədvəl 1). Cədvəl 1-dən görüldüyü kimi sintez edilmiş SAM-larda speyzer zəncirinin uzunluğu artdıqca  $\beta$ -nın qiyməti azalır.

Cədvəl 1. Sintez edilmiş gemini SAM-ların kolloid-kimyəvi parametrləri (25 °C)

SAM	KMQ <sup>a</sup> × 10 <sup>4</sup> , mol·dm <sup>-3</sup>	KMQ <sup>b</sup> × 10 <sup>4</sup> , mol·dm <sup>-3</sup>	γ <sub>KMQ</sub> , mN·m <sup>-1</sup>	β
$C_{12}C_3C_{12}[\text{iso-Pr}(\text{OH})]_2$	3,10	3,19	28,8	0,406
$C_{12}C_4C_{12}[\text{iso-Pr}(\text{OH})]_2$	3,05	3,14	28,5	0,386

<sup>a</sup>Tenziometrın köməyi ilə KMQ təyin edilmiş qiyməti

<sup>b</sup>Konduktometrın köməyi ilə KMQ təyin edilmiş qiyməti

Sintez edilmiş gemini SAM-ların neftiyyəci və neftdispersləyici xassələri Pirallahı nefti təmsalında tədqiq edilmişdir. Tədqiqatlar müxtəlif minerallaşma dərəcəsinə malik üç müxtəlif (distillə, içməli və dəniz) su səthində aparılmışdır. Laboratoriya şəraitində aparılan tədqiqatların nəticələri 215 saat müddətində izlənilmişdir. Neftiyyəci və neftdispersləyici xassələri

öyrənmək üçün alınmış SAM-dan durulaşdırılmamış halda və onların 5%-li sulu məhlulundan istifadə olunmuşdur. Petri qabına 40 ml su tökülür və üzərinə 1 ml neft əlavə olunur. Bir müddətdən sonra su səthində neft təbəqəsi yarandıqdan sonra tədqiq olunan SAM-dan lazımi miqdarda verilir. Neft tam dağılana qədər müəyyən zaman fasilələri ərzində neft ləkəsinin səthinin sahəsi ölçülür və yığılma əmsalının cari qiymətləri hesablanır. Tədqiqat işində alınmış nəticələr cədvəl 2 və cədvəl 3-də verilmişdir.

**Cədvəl 2.** C<sub>12</sub>C<sub>3</sub>C<sub>12</sub>[iso-Pr(OH)]<sub>2</sub> gemini SAM-ın neftiyığma və neftdispersləmə qabiliyyətinin tədqiqat nəticələri (Pirallahu nefti təmsalında, təbəqənin qalınlığı 0,17 mm)

Distillə suyu		İçməli su		Dəniz suyu	
τ, saat	K(K <sub>D</sub> , %)	τ, saat	K(K <sub>D</sub> , %)	τ, saat	K(K <sub>D</sub> , %)
C <sub>12</sub> C <sub>3</sub> C <sub>12</sub> [iso-Pr(OH)] <sub>2</sub> gemini SAM-ın 5 %-li sulu dispersiya					
0	9,35	0-4	15,20	0	Disp. 87,8%
2-4	Disp. 91,5%	6	24,32	2-28	Disp. 91,2%
6	Disp. 87,3%	23-28	Disp. 91,3%	48-102	Disp. 91,1%
23-28	Disp. 91,2%	48-78	Disp. 89,3%	120	Disp. 78,6%
48-52	Disp. 85,7%	96-102	20,26		
72-102	Disp. 78,6%	120	dağ		
120	dağ				
Durulaşmamış halda					
0	6,10	0-52	17,37	0	Disp. 87,8%
2-6	19,36	72-78	Disp. 90,2%	2-28	8,70
23-78	Disp. 91,5%	96-102	Disp. 83,5%	48-102	8,60
96-102	Disp. 93,4%	120	dağ	120	dağ
120	dağ				

**Cədvəl 3.** C<sub>12</sub>C<sub>4</sub>C<sub>12</sub>[iso-Pr(OH)]<sub>2</sub> gemini SAM-ın neftiyığma və neftdispersləmə qabiliyyətinin tədqiqat nəticələri (Pirallahu nefti təmsalında, təbəqənin qalınlığı 0,17 mm)

Distillə suyu		İçməli su		Dəniz suyu	
τ, saat	K(K <sub>D</sub> , %)	τ, saat	K(K <sub>D</sub> , %)	τ, saat	K(K <sub>D</sub> , %)
C <sub>12</sub> C <sub>4</sub> C <sub>12</sub> [iso-Pr(OH)] <sub>2</sub> gemini SAM-ın - 5 %-li sulu dispersiya					
0	17,37	0-28	20,26	0	Disp. 78,6%
2-102	Disp. 91,1%	48-52	Disp. 91,3%	2-28	Disp. 82,6%
120	Disp. 82,6%	72-102	Disp. 91,2%	48-78	Disp. 91,3%
		120	15,2	96-102	Disp. 85,4%
				120	24,32
Durulaşmamış halda					
0	8,60	0-2	20,26	0	Disp. 92,9%
2-6	13,44	4-6	24,32	2	Disp. 91,5%
23-78	19,36	23-78	15,20	4-78	20,26
96-102	8,68	96-102	7,60	96-102	12,16
120	dağ	120	dağ	1206	dağ

Cədvəl 2-dən göründüyü kimi C<sub>12</sub>C<sub>3</sub>C<sub>12</sub>[iso-Pr(OH)]<sub>2</sub> gemini SAM-ın durulaşdırılmamış halda neftiyığma əmsalı distillə suyunda 19,36-a, içməli suda 17,37-ə, dəniz suyunda isə 8,60-a bərabərdir (neftiyığma əmsalı-K ilkin neft təbəqəsinin səth sahəsinin neçə dəfə kiçildiyini göstərir). 5%-li sulu dispersiya halında isə distillə və içməli suda K<sub>D</sub> 78,6% və 91,3%, dəniz suyunda isə 91,1% olmaqla neftdispersləmə müşahidə olunur. Bu gemini SAM-ın sulu məhlulu dəniz suyunda ilk saatlardan neftdispersləyici xassə göstərir. C<sub>12</sub>C<sub>4</sub>C<sub>12</sub>[iso-Pr(OH)]<sub>2</sub> tərkibli gemini SAM-ın durulaşmamış halda distillə və içməli sularda neftiyığma əmsalı 9,36 və 24,3-ə, dəniz suyunda isə 20,26-a bərabər olur. 5%-li sulu məhlul halında isə distillə və içməli

sularda K-nun qiyməti 17,37 və 20,26-a, dəniz suyunda isə 24,32-ə bərabər olur. C<sub>12</sub>C<sub>4</sub>C<sub>12</sub>[iso-Pr(OH)]<sub>2</sub> tərkibli gemini SAM-ın 5%-li sulu məhlulu ilkin saatlardan neftdispersləyici xassə göstərir. Həmin SAM durulaşmamış dəniz suyunda ilkin saatlardan neftdispersləyici, distillə suyunda isə neftyiğıcı xassə nümayiş etdirir.

**Nəticə.** Oksipropilləşmiş dodesilamin və dialkilendibromidlər (1,3-dibrompropan və 1,4-dibrombutan) əsasında yeni gemini SAM-lar sintez edilmişdir. Sintez edilmiş SAM-ların speyser zəncirinin uzunluğunun KMQ-ə və əks ionun əlaqələnmə dərəcəsinə təsiri araşdırılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, sintez edilmiş SAM-lar effektiv neftyiğma və neftdispersləmə qabiliyyətinə malikdir. Speyser zəncirinin uzunluğu C<sub>3</sub>-dən C<sub>4</sub>-ə artdıqda SAM-ın neftyiğıcı-qabiliyyəti daha da yaxşılaşır.

#### ƏDƏBİYYAT SİYAHISI

1. Y. Liang; H. Li; M. Li; X. Mao; Y. Li; Zh. Wang; L. Xue; X. Chen; X. Hao, Synthesis and physicochemical properties of ester-bonded gemini pyrrolidinium surfactants and a comparison with single-tailed amphiphiles, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 280, p. 319-326, 2019
2. M. Q. Ao; G. Y. Xu; Y. Y. Zhu; Y. Bai, Synthesis and properties of ionic liquid-type Gemini imidazolium surfactants, *Journal of colloid and interface science*, Vol. 326, p. 490-495, 2008
3. T.A. Reza; H. Krister; van Ginkel, C. G.; Kean, M. Cationic gemini surfactants with cleavable spacer: chemical hydrolysis, biodegradation, and toxicity, *Journal of colloid and interface science*, Vol. 449, p. 72-79, 2015
4. S.M. Shaban; I. Aiad; H. Y. Moustafa; A. Hamed, Amidoamine Gemini surfactants based dimethylamino propyl amine: Preparation, characterization and evaluation as biocide, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 212, p. 907-914, 2015
5. X.Huang, Y. Han, Y. Wang, M. Cao, Y. Wang, Aggregation properties of cationic gemini surfactants with dihydroxyethylamino headgroups in aqueous solution. *Colloids Surf. A: Physicochem Eng. Asp.* Vol. 325, p. 26-32, 2008
6. S.M. Sh. Hussain; M.Sh. Kamal, Effect of large spacer on surface activity, thermal, and rheological properties of novel amido-amine cationic gemini surfactants, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 242, p. 1131-1137, 2017
7. Z.H.Asadov, R.A.Rahimov, Kh.A.Mammadova, G.A.Ahmadova, S.F.Ahmadbayova, Synthesis and colloidal-chemical properties of surfactants based on alkyl amines and propylene oxide. *Tenside Surfactants Detergents*, Vol. 52, p. 287-293, 2015

UOT 621-762

## INVESTIGATION OF TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF NATURAL FIBER FILLED LDPE MATRIX POLYMER COMPOSITE MATERIALS

N. A.GURBANOV, Z.E.SALIMOV

Azerbaijan State Oil and Industry University, Oil and Mechanics Faculty,  
Mechanical Engineering and Material Science, Az 1010, Baku, Azerbaijan  
*nurlan.gurbanov@asoiu.edu.az*

### ABSTRACT

In this study, pin-on-disc wear tests of basalt filled, one of the volcanic rocks as a filler material, (10-70wt.%) LDPE polymer matrix composites were performed depending on various sliding speeds at 20 N loads under dry sliding conditions. Wear tests were carried out with configuration of a polymer pin on a rotating AISI 4140 steel disk in the atmospheric conditions under the loads of 20N and at the sliding speeds of 0.5 m/s and 1.5 m/s. The results showed that increase in basalt content of the basalt filled LDPE composites resulted in a decrease of the friction coefficient and wear rate. While the friction coefficient of LDPE composites was changing between 0.11 and 0.51 and basalt content of the polymer composites, and wear rates of the basalt filled LDPE composites ranged from  $7.18 \times 10^{-4}$  mm<sup>3</sup>/m to  $2.60 \times 10^{-2}$  mm<sup>3</sup>/m, depending on sliding speeds and basalt quantity.

**Keywords:** LDPE, natural fiber, polymer composite materials, wear

### TƏBİİ FİBER DOLDURUCULU LDPE POLİMER MATRİSLİK KOMPOZİSYA MATERIALLARININ TRİBOTEXNİKİ XÜSUSİYYƏTLƏRİNİN ÖYRƏNİLMƏSİ

#### XÜLASƏ

Bu məqalədə, bazalt doldurucu, pin-disk-aşınma analizləri bir doldurucu maddə olaraq vulkanik kayaqlardan biri (10-70wt.%) LDPE polimer matris kompozitləri 20 N yük altında quru sürüşmə altında müxtəlif sürüşmə sürətlərinə əsasən aparılmışdır şərtlər. Aşınma analizləri 20 N yüklər altında və 0,5 m / s və 1,5 m / s sürüşmə sürətində atmosfer şəraitində dönmən AISI 4140 polad diskində bir polimer pinin konfigurasiyası ilə aparılmışdır. Nəticələr bazaltın LDPE kompozitləri doldurulmuş bazalt içeriğinin artması sürtünmə katsayısının və aşınma hızının azalmasına səbəb olduğunu göstərdi. LDPE kompozitlərinin sürtünmə katsayısı 0.11 ilə 0.51 arasındakı dəyişikliklər və polimer kompozitlərinin bazalt tərkibinin dəyişdiyinə baxmayaraq bazaltın doldurulmuş LDPE kompozitlərinin aşınma dərəcələri  $7.18 \times 10^{-4}$  mm<sup>3</sup> / m-dən  $2.60 \times 10^{-2}$  mm<sup>3</sup> / m-ə qədər dəyişdi sürüşmə sürəti və bazalt miqdarı.

**Açar sözlər:** LDPE, təbii lif, polimer kompozit materiallar, aşınma

### ИЗУЧЕНИЕ ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МАТЕРИАЛОВ МАТЕРИЧЕСКОЙ КОМПОЗИЦИИ LDPE

#### РЕЗЮМЕ

В этом исследовании были проведены испытания на износ на основе булавки на диске заполненной базальтом, одной из вулканических пород в качестве наполнителя, (10-70 мас.%) Композитов с полимерной матрицей из ПЭНП в зависимости от различных скоростей скольжения при нагрузке 20 Н при сухом скольжении. условия. Испытания на износ проводились с конфигурацией полимерного штифта на вращающемся стальном диске AISI 4140 в атмосферных условиях при нагрузках 20 Н и скоростях скольжения 0,5 м / с и 1,5 м / с. Результаты показали, что увеличение содержания базальта в заполненных базальтом композитах из ПЭНП привело к снижению коэффициента трения и скорости износа. В то время как коэффициент трения композитов из ПЭНП изменялся между 0,11 и 0,51, а содержание базальта в полимерных композитах и скорости износа заполненных базальтом композитов из ПЭНП варьировались от  $7,18 \times 10^{-4}$  мм<sup>3</sup> / м до  $2,60 \times 10^{-2}$  мм<sup>3</sup> / м, в зависимости от скорость скольжения и количество базальта.

**Ключевые слова:** ПЭНП, натуральное волокно, полимерные композиционные материалы, износ

### Introduction

Recent studies on polyethylene (PE), one of the thermoplastic polymeric materials, show that the material can be used as abrasion-resistant construction material in many sectors. In



tribology-related articles, friction and wear behaviors of polymeric materials are given. Electrical contact materials, valves, nozzles and polymer-metal bearing materials are some of the areas of wear problems. Rehbein and Wallaschek [1] studied the mechanisms of friction and wear behaviors of different polymer-steel and alumina-alumina materials in contact with each other. Rajesh et al. [2] comparatively investigated the wear behaviors of polyamide and polyamide composite types in terms of their molecular weight, crystallinity, microstructure and mechanical properties. Gao et al. [3] studied the tribological properties of various polymers such as ethylenetetrafluoroethylene (ETFE), self-lubricating composites such as polyamide, polyimide, high density polyethylene (HDPE). Bahadur et al. [4] investigated the wear behavior of steel materials with various copper oxide and zinc compound fillings at atmospheric conditions at a shear rate of 1 m/s using a pin-on-disc abrasion tester. Yu et al. [5] reported that ceramic particles such as  $Al_2O_3$ , SiC,  $Si_3N_4$ , and  $Cr_4C_2$ , sulphide (PPS) matrix by using the pin-on-disk device. However, they compared hardness with tribological properties. Using the 5x6 mm pins and the AISI02 tool steel in the wear test, the tests were carried out at a shear rate of 1 m / s and under a load of 19.6 N. Suh et al. [6] studied the characterization of friction and wear behaviors of ultra high density polyethylene (UYP) containing polyethylene materials. Aokie et al. [7] reported that ultra-high investigated the tribological characteristics of molecular weight polyethylene (UYMAPE) discs, extracted the thermal maps of the discs and investigated the change in speed and friction coefficient. Guerhazi et al. [8] have compared friction and wear behaviors of PE coatings used in oil and gas pipelines after handling the materials in pure water and synthetic seawater environments.

Some researchers on polyethylene materials have also investigated erosive abrasion conditions. Conventional particle erosion tests, such as sandblasting [9], centrifugation [10] and sludge erosion testing [11,12] are some of the methods. Some researchers have investigated the correlation between erosive damage of various polymeric materials and particle impact conditions [13,14]. Walley and Field [15] studied the erosive behavior of polyethylene at high impact velocities and showed that the maximum erosion angle is low. Knuuttila et al. [16] compared wear resistance studies performed in the dry and mud environment. Oblozinsky et al. [17] reported that the strength of the diaphragm walls used in the technique of deep-hole digging with mud-using the finite element method. Mertiny [18] developed a fiber-reinforced polymer reinforced polymer pipe used in oil well drilling and transferring the resulting sand in liquid medium.

Yabuki et al. [19] have reported that low density polyethylene (LDPE), linear low density polyethylene (LDYPE), medium density polyethylene (OYPE), high density polyethylene (YYPE), polyethylene 100 (PE-100) , ultra high molecular weight polyethylene (UYMA-PE), polyvinylchloride (PVC), phenolformaldehyde (PF), glass fiber reinforced polymer (GRP), steel and cast iron materials. Low pressure pipelines used in city sewer systems are exposed to corrosive solutions as well as municipal wastes and sludge transport and high cleaning pressures. Especially steel and cast iron materials are not used in a short time due to corrosive environment.

It remains. Therefore, it is appropriate to select from the group of polymeric materials because of the superior corrosion properties of materials operating in such environments. Because of its superior weldability, flexibility against external pressures and bending resistance, easy mounting properties, corrosion resistance, abrasion resistance, sealing, resistance to environmental conditions, among the materials used.

Basalt is a natural volcanic rock containing about 50% SiO<sub>2</sub> chemically. Basalt, a magmatic rock that emerges on the earth through cracks, crevices or volcanic rocks in the earth's crust; dark gray-black colored, fine-grained, hard, resistant and is particularly highly resistant to alkalis. With these properties, it can be used as filling material in building materials and roads, it can be used in the production of abrasion and corrosion resistant polymeric composite materials, mineral wool production, sound and heat insulation [20-23].

In this study, friction and wear behaviors of composite materials with pure LDPE and LDPE matrix containing 10 to 70% by weight of basalt were investigated. The effect of filling material addition on tribological properties of LDPE was characterized under constant load and variable speeds.

### Experimental Studies

Matrix material LDPE used in the production of composites is supplied from Petkim AS and basalt which is reinforcement material is supplied from Konya. Pure LDPE and 10%, 30%, 50% and 70% by weight of four different basalt-reinforced basalt ratios The wear behaviors of five samples were investigated under dry friction conditions, with LDPE matrix composite.

Composition The basalt given in Table 1 was first milled and classified by sieving from a 90 µm sieve. The specimens used in the experimental works were prepared in rectangular plates using injection molding method. Among the process parameters used during injection molding; in three different heating zones The temperatures were 165, 175, 180 ° C, injection and mold pressures were 5 MPa and 9 MPa, mold temperature 30 ° C, pressure application time 30 s.

**Table 1.** Chemical composition of basalt.

Compound	% Weight
SiO <sub>2</sub>	45.88
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.95
CaO	9.28
MgO	6.62
K <sub>2</sub> O	1.64
Na <sub>2</sub> O	4.76
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.04
Loss of combustion	2.63

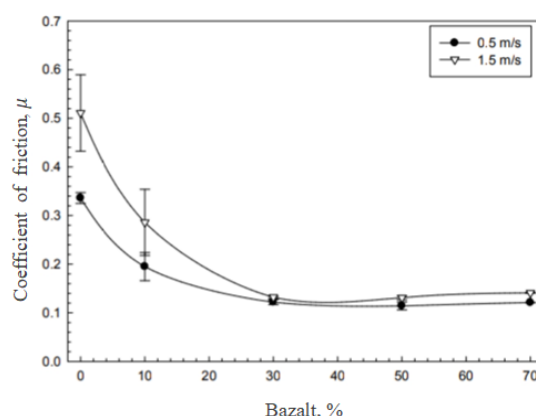
The abrasion tests were carried out according to ASTM G 99 standard using a pin-on-disc abrasion tester. The experimental process parameters are given in Table 2. The density and hardness measurements were ASTM D 792 and ASTM D 2240 standards. In the hardness test, Instron S1 Durotech, digital Shore D device was used.

**Table 2.** Process parameters for wear test.

Parameters	Experimental Conditions
Applied load (N)	20
Speed (m/s)	0.5 ve 1.5
Temperature (°C)	23±2
Humidity (%)	65±1
Slip distance (m)	1000
Surface roughness, Ra (µm)	0.28

## Results and Advices

The variation of coefficient of friction of LDPE and basalt reinforced LDPE composites depending on basalt content and shear rates under 20N load is given in Figure 1. Stable state friction coefficient of LDPE and basalt filled LDPE composites up to 30% basalt content decreases with increase in basalt content. After 30% basalt addition, the coefficient of friction of basalt-reinforced LDPE composites is steady. The friction coefficient decreased by 64% and 73%, respectively, for 0.5 m / s and 1.5 m / s depending on the basalt content of basalt reinforced composites (70% basalt). In addition, with a 200% increase in applied shear rate, the coefficient of friction of basalt-reinforced LDPE composites increased by 35%. Basalt the friction coefficient of LDPE composites decreases as the concentration increases and the shear rate decreases.

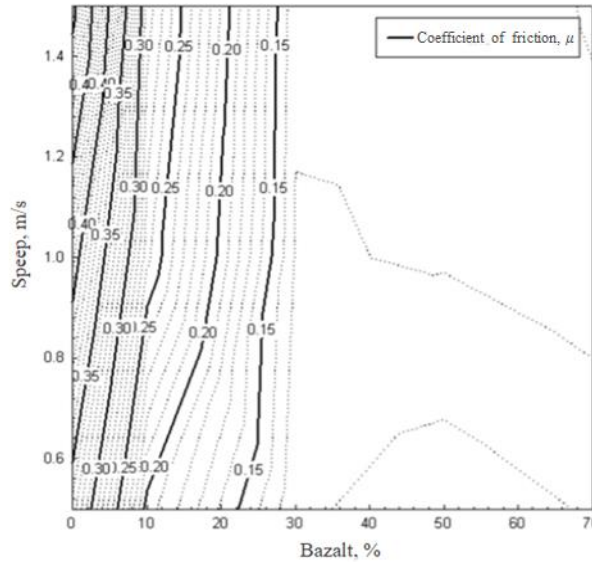


**Figure 1.** Change in friction coefficient depending on basalt concentration for slip rates of 0.5 m/s and 1.5 m/s (applied load 20 N).

The change in the coefficient of friction of the DYPE composite depending on the basalt content and the shear rate is given in the contour diagram in Fig. These maps,

the composite provides the right operating condition for the appropriate sliding conditions. At the same time, it is possible to control the friction coefficient of this composite by selecting the appropriate composition, applied load and shear rate. However, in order to achieve the lowest friction coefficient, the diagram given in Figure 2 is used in selecting the correct material combination, load to be applied and slip speed.

Myshkin et al. [24] have reported that wear conditions affect the friction coefficient of the polymer. Polymers as viscoelastic material are highly sensitive to friction temperatures. The basalt concentration is much higher than the applied load on the friction coefficient, as shown in Figures 1 and 2. Pure LDPE is thought to exhibit high wear rates on steel surfaces with low melting point, low hardness and high pressure [25]. The LDPE composite has increased basalt content and polymer stiffness (see Table 3). Yang et al. [26] have shown that the hardness of the polymer composite increases with the increase in the ceramic-based filler concentration in the study on different polymer composites. In the abrasion test, the wear behavior of the DYPE composite improved with the performance of the basalt particles. In the abrasion test, due to the temperature at the steel disc and the LDPE composite interface, when the melt matrix is trapped in the interface and acts as a lubricant to reduce the friction coefficient reached the end.

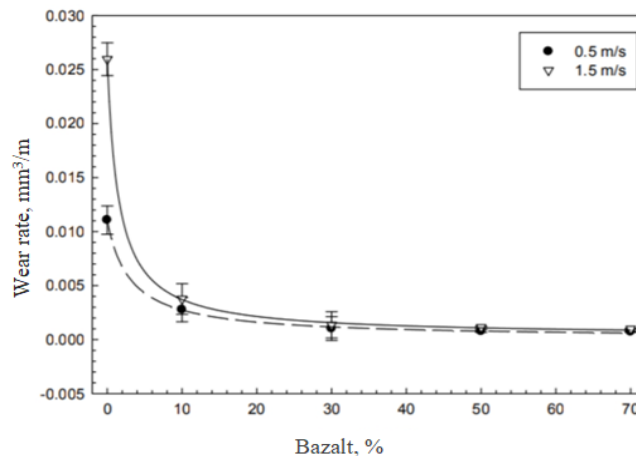


**Figure 2.** Contour plot of the friction coefficient (applied load 20 N), depending on the shear rate and basalt concentration of the reinforced LDPE composite.

**Table 3.** Change of hardness and density values depending on basalt concentration of the LDPE composite.

Basalt Concentration(%)	Hardness (Shore D)	Density (g/ cm <sup>3</sup> )
Pure DYPE	45.50	0.94
10	48.00	1.01
30	49.70	1.17
50	55.30	1.42
70	68.70	1.81

Figure 3 shows the variation of LDPE and basalt-reinforced LDPE composites at 20 N load, depending on basalt content and slip rates. The rate of penetration of LDPE and basalt filled LDPE composites up to 30% basalt content decreases with increase in basalt content. After 30% addition of basalt, the rate of infiltration of basalt-reinforced LDPE composites is steady. With 70% basalt reinforcement, the composite wear rate decreased by 94% and 96%, respectively, to 0.5 m/s and 1.5 m/s, respectively, according to the original situation.



**Figure 3.** Change in wear rate due to basalt concentration for slip rates of 0.5 m/s and 1.5 m/s (applied load 20 N).

The change in wear rate depending on the basalt concentration and shear rates of the LDPE composite is given in the contour diagram in Fig 4.

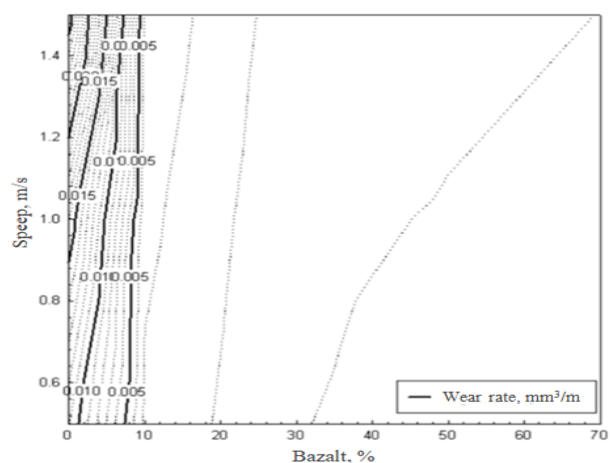


Figure 4. Contour plot of the wear rate depending on the shear rate and basalt concentration of the reinforced LDPE composite (applied load 20 N).

These maps provide the choice of the right working condition for the wear resistance of the composite. At the same time, it is possible to control the abrasion rate of this composite by selecting the appropriate composition, applied load and shear rate. With this Together, the diagram given in Fig. 5 is used in order to achieve the lowest wear rate, the correct material combination, the load to be applied and the slip speed.

As can be seen from FIGS. 3 and 4, the effect of the basalt content of the LDPE composite on the wear rate is much higher than the applied shear rate. Pure LDPE is believed to exhibit high wear rates on steel surfaces with low melting point, low hardness and high pressure. With the basalt content of the LDPE composite increased, the hardness of the polymer increased. These results are consistent with the literature [26, 27].

LDPE and basalt-supplemented LDPE composites at 0.5 m/s and 1.5 m/s shear rate, respectively, by dividing the wear rate by the applied load the change in wear rate depending on the basalt concentration is given in Fig. The specific wear rate, as seen in Figure 5, concentration

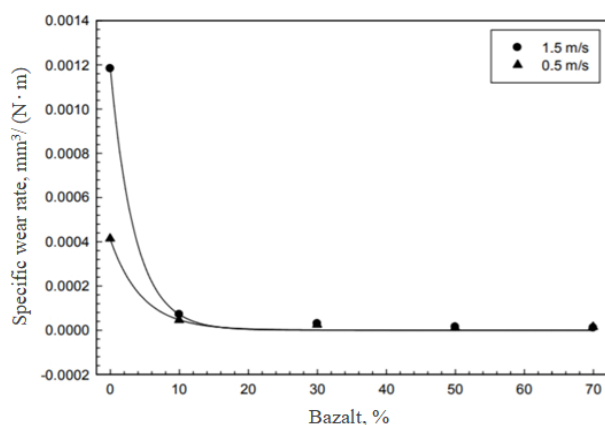
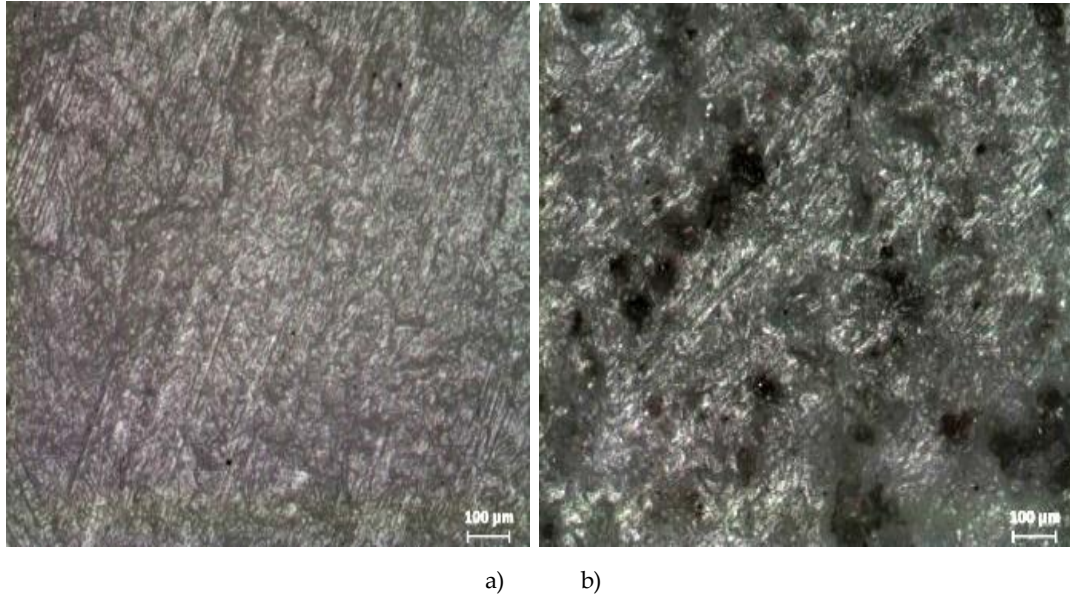


Figure 5. Change in specific rate of attack due to basalt concentration (applied load 20 N).

Figure 6 shows the optical microstructures of the composite materials with pure LDPE and LDPE + 50% basalt at a shear rate of 0.5 m/s after the abrasion test. As seen from Fig. 6, smooth and thin marks were formed on the surface of the pure LDPE. In the abrasion test, the interface between the steel and the polymer matrix composite material it is thought that the polymeric material is stuck to the steel surface due to the heat, thus causing the polishing of the pin surface.



**Figure 6.** Optical microstructures of the abraded surfaces, a) pure LDPE at a shear rate of 1.5 m/s, b) LDPE + 50% basalt at a shear rate of 1.5 m/s.

## Results

The results obtained from the current study are as follows summed;

1. Friction coefficient of DYPE and basalt filled DYPE composites up to 30% basalt content decreases with increase in basalt content. After 30% basalt addition, the coefficient of friction of basalt-reinforced DYPE composites is steady.
2. The average friction coefficient of pure DYPE and basalt reinforced DYPE composites increases with the increase of applied speed.
3. Wear rates of DYPE and basalt filled DYPE composites up to 30% basalt content decrease with increase in basalt content. After 30% basalt addition, the erosion rate of basalt-reinforced DYPE composites is constant.
4. The average wear rate of pure DYPE and basalt reinforced DYPE composites increases with the increase of applied speed.
5. The specific erosion rate shows a sudden drop to 10% basalt addition and a linear behavior after 10% basalt addition.
6. Pure DYPE and basalt-reinforced DYPE surfaces are smooth and thin.

It has been found that basalt-reinforced DYPE composites from optical micro structures obtained from worn-out pin surfaces have deeper traces of pure DYPE.

## REFERENCES

- [1]. Rehbein, P., Wallaschek, J., "Friction and wear behavior of polymer/steel and alumina/alumina under high-frequency fretting conditions", *Wear* 216, 97-105, 1998.
- [2]. Rajesh, J.J., Bijwe, J., Tewari, U.S., "Abrasive wear performance of various polyamides", *Wear* 252, 769-776, 2012.
- [3]. Gurbanov.N., "Farklı tip fiber takviyeli HDPE matrisli polimer kompozitlerin tribolojik özelliklerinin incelenmesi" Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.2018
- [4]. Bahadur S., Zhang L., Anderegg, J.W., "The effect of zinc and copper oxides and other zinc compounds as fillers on the tribological behavior of thermosetting polyester", *Wear* 203-204, 464-473, 1997.

- [5]. Yu, L., Bahadur, S., Xue, Q., "An investigation of the friction and wear behaviors of ceramic particle filled polyphenylene sulfide composites", *Wear* 214, 54-63, 1998.
- [6]. Suh, N.P., Mosleh, M., Arinez, J., "Tribology of polyethylene homocomposites", *Wear* 214, 231-236, 2015.
- [7]. Aoike, T., Yokoyama, D., Uehara, H., Yamanobe, T., Komoto, T., "Tribology of ultra-high molecular weight polyethylene disks molded at different temperatures", *Wear* 262, 742-748, 2017.
- [8]. Guermazi, N., Elleuch, K., Ayedi, H.F., Fridrici, V., Kapsa, P.H., "Tribological behaviour of pipe coating in dry sliding contact with steel", *Materials and Design*, doi: 10.1016/j.matdes.2008.12.003, 2009.
- [9]. Shipway, P.H., Hutchings, I.M., "Measurement of coating durability by solid particle erosion", *Surf. Coat. Technol.* 71, 1-8, 1995.
- [10]. Iwai, Y., Honda, T., Yamada, H., Matsubara, T., Larsson, M., Hogmark, S., "Evaluation of wear resistance of thin hard coatings by a new solid particle impact test", *Wear* 251, 861- 867, 2001.
- [11]. Wood, R.J.K., Puget, Y., Trethewey, K.R., Stokes, K., "The performance of marine coatings and pipe materials under fluid-borne sand erosion", *Wear* 219, 46-59, 1998.
- [12]. Iwai, Y., Numbu, K., "Slurry wear properties of pump lining materials", *Wear* 210, 211-219, 1997.
- [13]. Hojo, H., Tsuda, K., Yabu, T., "Erosion Damage of Polymeric Material By Slurry", *Wear* 112, 17-28, 1986.
- [14]. Stack, M.M., Pungwiwat, N., "Slurry erosion of metallics, polymers, and ceramics: particle size effects", *Mater. Sci. Technol.* 15, 337- 344, 1999.
- [15]. Walley, S.M., Field, J.E., "The Erosion and Deformation of Polyethylene By Solid-Particle Impact", *Philosophical Transactions of The Royal Society of London Series A-Mathematical Physical and Engineering Sciences* 321, .277-303, 1987.
- [16]. Knuuttila, J., Ahmaniemi, S., Mantyla, T., "Wet abrasion and slurry erosion resistance of thermally sprayed oxide coatings", *Wear* 232, 207- 212, 1999.
- [17]. Oblozinsky, P., Ugai, K., Katagiri, M., Saitoh, K., Ishii, T., Masuda, T., Kuwabara K., "A design method for slurry trench wall stability in sandy ground based on the elasto-plastic FEM" *Computers and Geotechnics* 28, 2145-2159, 2001.
- [18]. Mertiny, P., "Urethane-lined polymer composite pipe is designed to resist slurry hydrotransport abrasion and corrosion", *Materials Performance* 47, 16-18, 2008.
- [19]. Yabuki, A., Sugita, K., Matsumura, M., Hirashima, M., Tsunaga, M., "The anti-slurry erosion properties of polyethylene for sewerage pipe use", *Wear* 240, 52-58, 2000.
- [20]. Beall, G.H., Rittler, H.L., "Basalt glassceramics", *Am. Ceram. Soc. Bull.* 55, 579-582, 1976.
- [21]. Yilmaz, S., Ozkan, O.T., Gunay, V., "Crystallization kinetics of basalt glass", *Ceramic International* 22, 477-481, 2006.
- [22]. Znidarsic, V., Kolar, D., "The crystallization of diabase glass", *J. Mater. Sci.* 26, 2490-2494, 1991.
- [23]. Karamanov, A., Arrizza, L., Ergul, S., "Sintered material from alkaline basaltic tuffs", *Journal of the European Ceramic Society* 29, 4, 595- 601, 2009.
- [24]. Myshkin, N.K., Petrokovets, M.I., Kovalev, A.V., "Tribology of polymers: Adhesion, friction, wear, and mass-transfer", *Tribology International* 38, 11-12, 910-921, 2005.
- [25]. Rosato, D.V., Schott, N.R., Rosato, M.G., "Plastics Engineering, Manufacturing and Data Handbook", *Plastics Institute of America*, Springer, 2006.
- [26]. Yang, J.M., Chen, H.S., Hsu, Y.G., Lin, F.H., Chang, Y.H., "Organic-inorganic hybrid solgel materials: 2 Application for dental composites", *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 251, 61- 72, 2017.
- [27]. Vina, J., Garcia, M.A., Castrillo, M.A., Vina I. and Arguelles, A., "Wear behavior of a glass fiber-reinforced PEI composite", *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 21, 279-286, 2008.





### 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](mailto: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 of monomeric and dimeric conapeetes of carnosine with zinc*, Journal of structural Chemistry, Vol.51, No.5, p.824-832, 2010
  - b) **Book:** Christie John 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.. Application of Information – Communication Technologies in Science and education. II International Conference. "Higher Twist Effects In Photon- Proton Collisions", Baku, 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 göndərməlidir. 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 göstərməlidir.
  7. Məqalə aşağıdakılardan ibarət olmalıdır:
    - Giriş,
    - Tədqiqat metodu
    - Tədqiqat işinin müzakirəsi və onun nəticələri,
    - İstinad ədəbiyyatı rus dilində olduğu halda orijinal dili mötəzə 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 cədvəlün üstündə yazılmalıdır.
  9. **Mənbələr** mətn içərisində kvadrat mötərizə daxilində göstərməklə məqalənin sonunda mətn daxilindəki sıra ilə düzəlməlidir. Eyni mənbəyə iki və daha çox istinad edildikdə əvvəlki sıra sayı saxlanmaqla müvafiq səhifələr göstərməlidir. 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 tezisnin adı göstərməlidir.
- Nümunələr:**
- a) **Məqalə:** Demukhamedova S.D., Aliyeva İ.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) **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", Baki, 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 məqalə 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 özeti 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 kısmında 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, sch.15]. Referans verilen her bir kaynağın künyesi tam ve kesin olmalıdır. Referans gösterilen kaynağın türü de eserin türüne (monografi, derslik, ilmi makale vs.) uygun olarak verilmelidir. İlmî makalelere, sempozyum, ve konferanslara müracaat ederken makalenin, bildirinin veya bildiri özetlerinin adı da gösterilmelidir.
- Örnekler:**
- a) **Makale:** Demukhamedova S.D., Aliyeva İ.N., Godjajev N.M.. *Spatial and Electronic Structure of Monomeric and Dimeric Conapeetes of Carnosine Üith Zinc*, Journal of Structural Chemistry, Vol.51, No.5, p.824-832, 2010
  - b) **Kıtap:** 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*", Baki, 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 gönderilmesi 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 fakslenmelidir.

## 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., Godjajev 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. Application of Information-Communication Nechnologies in Science and education. II International Conference. "Higher Twist Effects In Photon-Proton Collision", Baki,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.