

ISSN 2521-6317

Volume 4
Number 2
2020

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

Elshad Abdullayev

Co - Editors

Ramil Rzayev

Hasanaga Mayilov

Editorial advisory board

Ahmed Hacıyev (Institute of Physiology, Azerbaijan)
Asif Manafov (Institute of Zoology, Azerbaijan)
Etibar Ismailylov (Institute of Petrochemical Process)
Khudaverdi Gambarov (Baku State University, Azerbaijan)
M.Iqbal Choudhary (University of Karachi, Pakistan)
Niyaz Safarov (Biotechnology Research Centre, BSU, Azerbaijan)
Nagi Musayev (Baku State University, Azerbaijan)
Penah Muradov (Institute of Microbiology, Azerbaijan)

Ralfred Hasanov (Baku State University, Azerbaijan)
Ramin Bayramli (Azerbaijan Medical University, Azerbaijan)
Rufat Agalarov (Biotechnology Research Centre, BSU, Azerbaijan)
Ulviyya Hasanova (Baku State University, Azerbaijan)
Yashar Feyziyev (Institute of Botany, Azerbaijan)
Yusif Abdullayev (Baku Engineering University, Azerbaijan)
Gulshan Agayeva (Baku State University, Azerbaijan)

International Advisory board

Abel Maharramov (Baku State University, Azerbaijan)
Aneli Nedelcheva (Sofia University "St.Kliment Ohridski", Bulgaria)
Atta-ur-Rahman (University of Karachi, Pakistan)
Alexey Shaytan (Russian, Moscow State University)
Elshad Gurbanov (BSU, Azerbaijan)
Garib Murshudov (York Academi, London, UK)
Ismayil Aliyev (BSU, Azerbaijan)
Memmed Babanlı (Baku State University, Azerbaijan)
Metin Balci (METU, Turkey)
M. Iqbal Choudhary (University of Karachi, Pakistan)
Nurettin Shahin (Mugla University, Turkey)

Suleyman Allahverdiyev (Russian Academy of Sciences, Russia)
Taleh Yusifov (University of California, USA)
Vagif Abbasov (Institute of Petrochemical Process, Azerbaijan)
Valida Ali-zade (Institute of Botany, Azerbaijan)
Valentin Ananikov (Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russia)
Valeri I. Bukhtiyarov (Boriskov Institute of Catalysis, Russia)
Vladimir Pashenko (Moscow State University, Russia)
Yunus Dogan (Ege University, Turkey)
Elshad Gurbanov (Baku State University, Azerbaijan)
Sveta Demuxammedova (Baku State University, Azerbaijan)

Executive Editors

Shafag Alizade

Assistant Editors

Gulnara Akhverdiyeva

Rana Abbasli

Design

Ilham Aliyev

Contact address

Journal of Baku Engineering University
AZ0101, Khirdalan city, Hasan Aliyev str. 120, Absheron, Baku, Azerbaijan

Tel: 00 994 12 - 349 99 95 **Fax:** 00 994 12 349-99-90/91

e-mail: chemistrybiology@beu.edu.az, journal@beu.edu.az

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

facebook: [Journal Of Baku Engineering University](https://www.facebook.com/Journal-Of-Baku-Engineering-University)

Copyright © Baku Engineering University

ISSN 2521-6317

ISSN 2521-6317



Journal of Baku Engineering University

**CHEMISTRY AND
BIOLOGY**

Baku - AZERBAIJAN

JOURNAL OF BAKU ENGINEERING UNIVERSITY

CHEMISTRY AND BIOLOGY

2020. Volume 4, Number 2

CONTENTS

TD-DFT STUDIES OF POLYCYCLIC IMIDAZOLE DERIVATIVE: 2-PHENYL-1-(4-(PHENYLDIAZENYL)PHENYL)-1H-PHENANTHRO[9,10-D]IMIDAZOLE <i>Yusif Abdullayev</i>	79
POLIMERLƏRİN ADLANDIRILMA ÜSULLARI <i>R.S. Rzayev</i>	84
OKSİETİLLƏŞMİŞ NONİL FENOLUN ALKİLİMİDAZOLİN LƏ MODİFİKASİYASININ CO ₂ KORROZİYASI İNHİBİTORU KİMİ TƏDQIQI <i>Zaur Z. Ağamalıyev, Nizami İ. Mürsəlov, Nigar Ş. Rzayeva, Orxan M. Əzizli, Çingiz Q. Rəsulov, Gülbəniz S. Muxtarova</i>	98
SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF Zn, Cu and Ni-CONTAINING PHOSPHONATES <i>G.E. Allahverdiyeva</i>	106
PROTECTIVE ABILITIES OF NA-ASCORBATE UNDER DAMAGE OF PHOTOSYSTEM II GENERATED BY HEAVY METALS <i>Jeyhuna Jafarova</i>	112
İNULİNİN MÜXTƏLİF QIDA MƏHSULLARINDAN ALINMA TEXNOLOGİYASI VƏ ƏHƏMİYYƏTİ <i>İsrəfilova Ş.R.</i>	119
РАДИОЛИЗ ТРАНСФОРМАТОРНОГО МАСЛА В ПРИСУТСТВИИ ТРИХЛОРБЕНЗОЛА И НАНО-γ-Al ₂ O ₃ <i>З.И. Искендерова</i>	127
STUDY OF GERMINATION ABILITY OF HETEROMORPHIC SEEDS OF CHENOPODIUM QUINOA WILLD. ACCESSIONS INTRODUCED IN MARGINAL LANDS OF KUR-ARAZ LOWLAND (AZERBAIJAN) <i>Khatira H. Gasimova</i>	133
EFFECT OF PROTEIN SYNTHESIS BLOCATORS ON PHOTOSYSTEM II ACTIVITIES RECOVERY AFTER WHEAT SEEDLINGS BY HEAVY METALS TREATMENT <i>Ganiyeva R.A., Atakishiyeva S.A., Bayramova S.A., Gasanov R.A.</i>	140
MƏRCİMƏK GENOTİPLƏRİNDƏ (LENS CULINARIS MEDIK.) MƏHSULDARLIQ ELEMENTLƏRİNİN STATİSTİK METODLARLA XARAKTERİSTİKASI <i>Ş.E. Məmmədova</i>	146
СИНТЕЗ МЕТАЛЛОСодержащих ПОЛИМЕРНЫХ (НАНО)КОМПОЗИТОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ В РЕАКЦИЯХ (ОЛИГО)АЛКИЛИРОВАНИЯ <i>Е.М. Бабаишова</i>	152
PARA-KREZOLUN 1-METİLT SİKLOHEKSEN LƏ TSİKLOALKİL LƏŞMƏ REAKSİYALARININ TƏDQIQI <i>İ.İ. Ələkbərova</i>	160
QURAQLIQ ŞƏRAİTİNDƏ SİNTETİK BUĞDA GENOTİPLƏRİNDƏ BİOMORFOLOJİ VƏ BİOKİMYƏVİ GÖSTƏRİCİLƏRİN TƏDQIQI <i>M.Ə. Babayeva</i>	166
2-HİDROKSI-3[1(3)-METİLT SİKLOHEKSİL]-5-METİLBENZİLAMİNOETİLNONİLİMİDAZOLİN LƏRİN SİNTEZİ VƏ XASSƏLƏRİNİN TƏDQIQI <i>Z.Z. Ağamalıyev</i>	171

UOT: 543.4:542.61:546.851

TD-DFT STUDIES OF POLYCYCLIC IMIDAZOLE DERIVATIVE: 2-PHENYL-1-(4-(PHENYLDIAZENYL)PHENYL)-1H- PHENANTHRO[9,10-D]IMIDAZOLE

Yusif ABDULLAYEV*[a, b],

[a] Department of Chemical Engineering

Baku Engineering University

Hasan Aliyev str. 120, Baku, Absheron, AZ0101, Azerbaijan.

[b] Institute of Petrochemical Processes

Azerbaijan National Academy of Sciences

Baku Az1025, Azerbaijan

yabdullayev@beu.edu.az

ABSTRACT

The 2-phenyl-1-(4-(phenyldiazenyl)phenyl)-1H-phenanthro[9,10-d]imidazole (**P1**) fluorescence properties are studied computationally (HOMO and LUMO energy gap=2.41 eV). Electronic transitions are compared with experimental UV-vis spectrum. Important molecular orbitals, e.g., *HOMO*, *HOMO* – 1, *HOMO* – 2, *HOMO* – 3, *HOMO* – 4, *LUMO*, *LUMO* + 1, *LUMO* + 2, *LUMO* + 3, and *LUMO* + 4 are visualized and investigated (Figure 2).

Keywords: fluorescent, HOMO, LUMO, quantum yield.

POLITSKILIK IMIDAZOL TÖRƏMƏSİNİN (2-FENİL-1-(4-(FENİLDIAZENİL)FENİL)-1H- FENANTRO[9,10-D]IMIDAZOL) TD-DFT VASITƏSİLƏ ÖYRƏNİLMƏSİ

XÜLASƏ

2-fenil-1-(4-(fenildiazenil)fenil)-1H-fenantro[9,10-d]imidazolun (**P1**) fluoresens xüsusiyyətləri komputer hesablamaları (HOMO və LUMO enerji fərqi=2.41 eV) vasitəsilə öyrənilmişdir. Elektron keçidləri eksperimental UV-vis (ultrabənövşəyi görünən) spektri ilə müqayisə edilmişdir. Əsas molecular orbitallar, məsələn: *HOMO*, *HOMO* – 1, *HOMO* – 2, *HOMO* – 3, *HOMO* – 4, *LUMO*, *LUMO* + 1, *LUMO* + 2, *LUMO* + 3, və *LUMO* + 4 vizuallaşdırılaraq tədqiq edilmişdir (Fig. 2).

Açar sözlər: fluorescent, HOMO, LUMO, kvant çıxımı.

TD-DFT ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОИЗВОДНОГО ПОЛИЦИКЛИЧЕСКОГО ИМИДАЗОЛА: 2-ФЕНИЛ-1- (4- (ФЕНИЛДИАЗЕНИЛ) ФЕНИЛ) -1H-ФЕНАНТРО [9,10-D] ИМИДАЗОЛ

РЕЗЮМЕ

Флуоресцентные свойства 2-фенил-1- (4- (фенилдиазенил) фенил) -1H-фенантро [9,10-d] имидазола (**P1**) исследованы расчетно (запрещенная зона HOMO и LUMO = 2,41 эВ). Электронные переходы сравниваются с экспериментальным УФ-видимым спектром. Визуализируются и исследуются важные молекулярные орбитали, например, HOMO, HOMO-1, HOMO-2, HOMO-3, HOMO-4, LUMO, LUMO + 1, LUMO + 2, LUMO + 3 и LUMO + 4 (рис. 2).

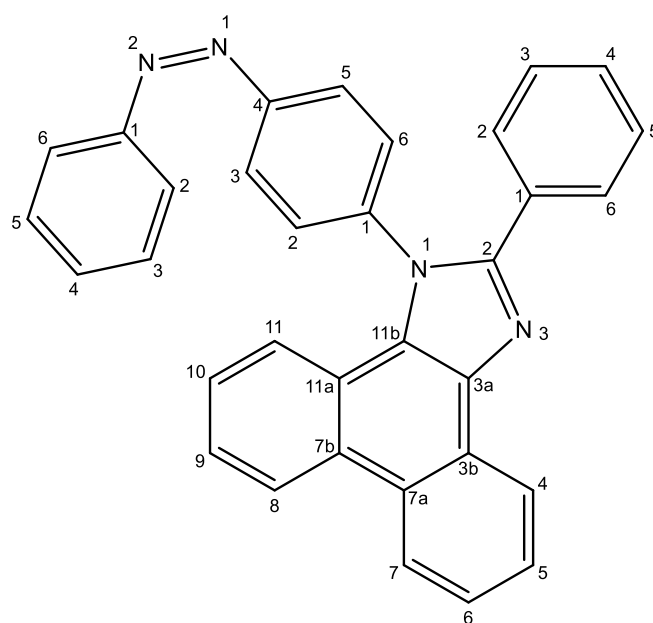
Ключевые слова: флуоресцентный, ВЗМО, HOMO, квантовый выход.

1. Introduction

Imidazoles are vital heterocyclic aromatic compounds that were used as molecular platform for drug industry and materials sciences. The imidazole motif is found in a broad variety of biologically active molecule having antibacterial [1], antitubercular[2], antileishmanial [3], antiviral[4], antimalarial[5], anti-inflammatory [6], antifungal[7], and particularly anticancer

activities[8]. N-Acyl imidazoles are electrophiles exhibiting moderate reactivity, relatively long half-life, and high solubility in aqueous media [9]. Currently, N-acyl imidazoles have played important roles in the activation process of some proteins and enzymes[10]. Satoshi et al. was prepared a catalytic system for the regioselective synthesis of the clinically important imidazole based tyrosine kinase inhibitor nilotinib[11].

Besides the medicinal application, imidazole derivatives photochromic properties were investigated [12, 13]. Triphenylamine containing imidazoles were found to be strongly fluorescent molecules [14]. 2,5-difluorophenyl and p-tolyl substituted imidazoles were also found to act as fluorescent materials [15]. We studied previously some polycyclic imidazole structures photophysical properties computationally and experimentally [16]. The following imidazole structure which was reported in our previous work is taken as a target of the current study:



Scheme 1. 2-phenyl-1-(4-(phenyldiazenyl)phenyl)-1H-phenanthro[9,10-d]imidazole(**P1**) structure

As a continuation of the research the **P1** fluorescence properties are studied computationally in the current work.

2. Computational Details

TDDFT (Time Dependent DFT) method, in combination with B3LYP/6-31G* level of theory, was utilized to investigate the **P1** absorption and emission signals. Experimentally used solvent (chloroform) was included in the TDDFT procedure with the SCRF model.

3. Results and discussion

P1 is a fluorescent compound with very intense color when exposed to UV light. As shown in the spectrum (See Figure 1), excitation bands of **P1** (CHCl_3 is taken as a solvent) are in the 220-380 nm range.

Figure 2 describes *HOMO*(*H*) and *LUMO*(*L*) molecular orbitals (MOs) and $\pi \rightarrow \pi^*$ transition energy. *H* is delocalized over phenanthrene, imidazole, and phenyl moieties with the significant contribution of π orbitals. *L* is appeared mainly on $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$ part of **P1** with the invol-

vement of the π^* antibonding orbitals. Experimental λ_{max} absorption signal (Ref 16) (364 nm) is in good agreement with the theoretical (361 nm, $f=1.23$), which relates to $H - 2 \rightarrow L$ transition (Table 2). $H - 2$ is formed (Figure 2,) based on π orbitals contribution of the azo group and partial association of the carbon atoms in the polycyclic ring. The shoulder excitation band at 352 nm is corresponded to the $H \rightarrow L + 1$ electron transitions. $L + 1$ is attributed to the fully delocalized antibonding π^* molecular orbitals of the phenyl group connected to the diazo ($-N=N-$) bond. . All other molecular orbitals from $H - 4$ to $L + 4$ were described in Figure 2.

Table 1. Experimental and theoretical (TDDFT) excitation and emission wavelengths.
 f is theoretically calculated oscillator strength

Excitation (Exp. λ (nm))	Excitation (Theor. λ (nm))	f	Emission (Exp. λ (nm))	Emission (Theor. λ (nm))	f	Orbital description
Weak signal	513	0.01	761	720	0.00	H $\rightarrow$ L
364	361	1.23	382	420	1.31	H-2 $\rightarrow$ L
352	336	0.53	410	368	0.92	H $\rightarrow$ L+1

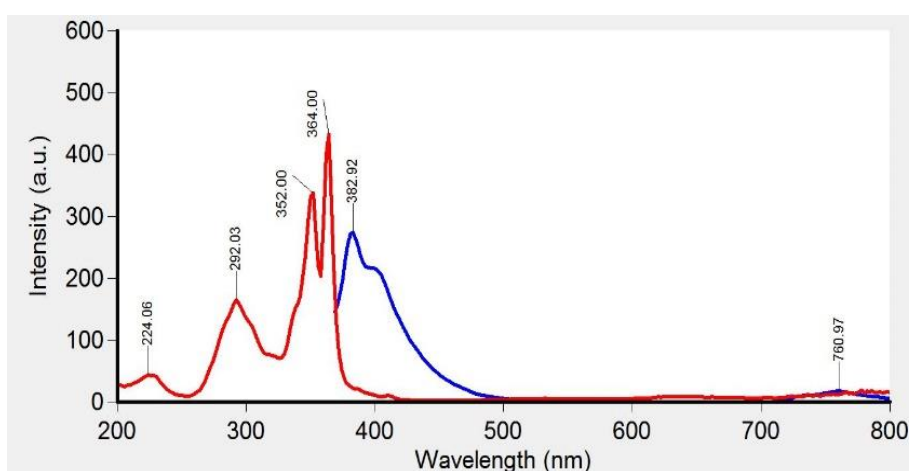


Figure 1. UV-Vis spectrum of **P1**. Red = absorption, blue = fluorescence, blue for the emission signals.

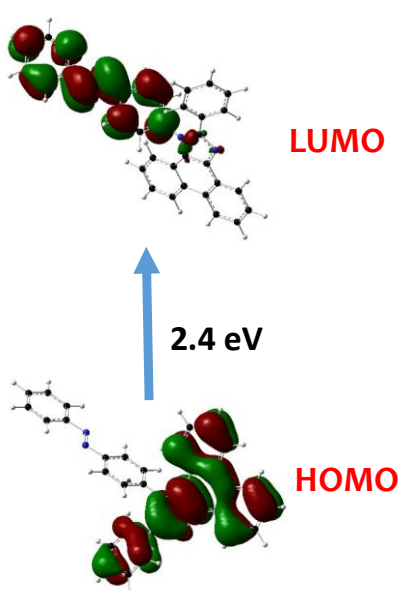


Figure 2. HOMO-LUMO MOs. Isovalue: ± 0.02

The lower absorption signals in 292 and 224 nm can be assigned to the $H \rightarrow L + 4$, and $H - 4 \rightarrow L + 3$ transitions according to the TDDFT analysis. $H - 4$ is a molecular orbital with p orbital contribution of the diazo group ($-N=N-$).

Emission signals of **P1** are at two broad ranges: 360-500 nm and 710-780 nm. The intensity of the emitted signal at the visible region is very low even in greater concentration (0.01 % solution is taken for UV-vis experiment), which is stable with the calculated lower oscillator strength. As previously shown, experimental and theoretical optical gaps for some pi-conjugated organic systems can be reasonably well represented by the orbital energy gaps from B3LYP calculations[17]. Previous studies showed that experimentally defined band gap and theoretically calculated HOMO-LUMO energy gap might not be consistent[18, 19]. The HOMO and LUMO energy difference (2.41 eV), and theoretical fundamental energy gap (band gap) studies (total energy differences between N -1-electron, N-electron, N+1 electron states) shows that the compounds can be employed as an substitute of semiconducting materials (e.g. GaAs/1.42 eV[20], CdTe/1.45 eV[21]). Quantum yield (QY) calculation was conducted relating to the literature recommendations[22]. Rhodamine 101 was used as a reference compound in ethanol. The **P1** sample was dissolved in chloroform. The **P1** QY was determined as 0.42, which shows it is a good fluorophore.

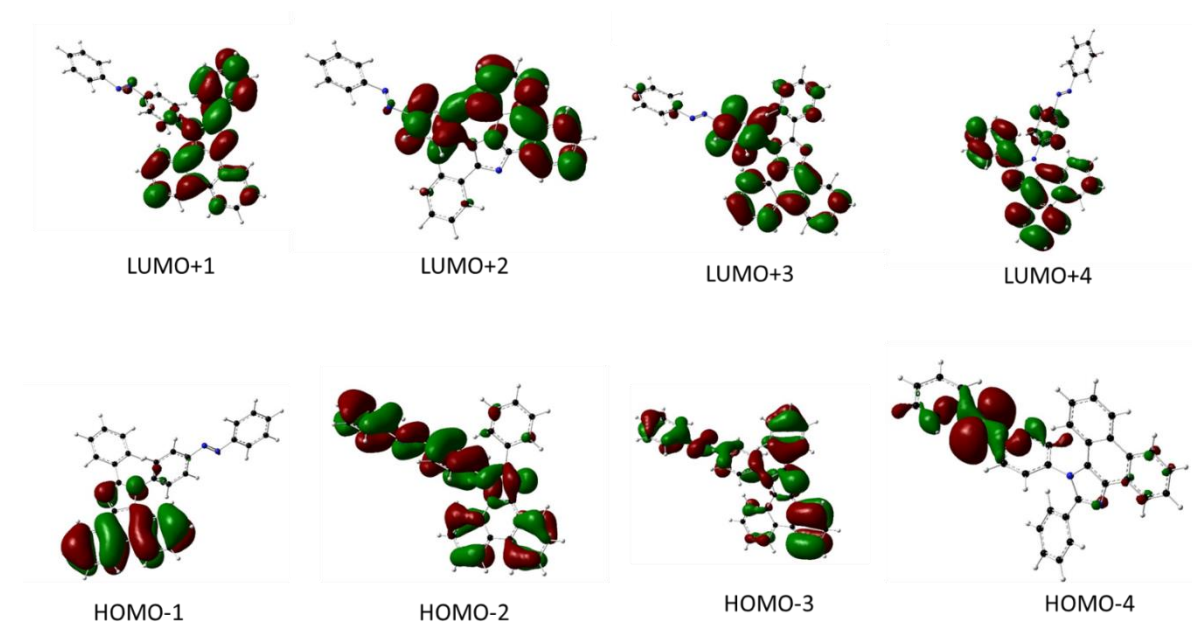


Figure 2. Visualized molecular orbitals

4. Conclusion

The **P1** HOMO and LUMO energy gap (2.41 eV) was determined and corresponds to the commercially available semiconductor materials energy gap. TDDFT studies were carried out to explain UV-vis excitation and emission signals. The **P1** relative QY (0.42) was also calculated based on the reference and the fluorescence spectrum. This study shows the photophysical properties of (**P1**) polycyclic fully conjugated imidazole derivative which can be applied as a material for optoelectronic devices.

REFERENCES

- [1] Rani N, Sharma A, Singh R. Imidazoles as promising scaffolds for antibacterial activity: a review. *Mini Rev Med Chem* 2013;13(12):1812-35.
- [2] Pandey J, Tiwari VK, Verma SS, Chaturvedi V, Bhatnagar S, Sinha S, et al. Synthesis and antitubercular screening of imidazole derivatives. *European Journal of Medicinal Chemistry* 2009;44(8):3350-5.
- [3] Shokri A, Abastabar M, Keighobadi M, Emami S, Fakhar M, Teshnizi SH, et al. Promising antileishmanial activity of novel imidazole antifungal drug luliconazole against *Leishmania major*: In vitro and in silico studies. *Journal of Global Antimicrobial Resistance* 2018;14:260-5.
- [4] Sharma D, Narasimhan B, Kumar P, Judge V, Narang R, De Clercq E, et al. Synthesis, antimicrobial and antiviral evaluation of substituted imidazole derivatives. *European Journal of Medicinal Chemistry* 2009;44(6):2347-53.
- [5] Jain R, Vangapandu S, Jain M, Kaur N, Singh S, Singh PP. Antimalarial activities of ring-substituted bioimidazoles. *Bioorg Med Chem Lett* 2002;12(13):1701-4.
- [6] Steel HC, Tintinger GR, Anderson R. Comparison of the anti-inflammatory activities of imidazole antimycotics in relation to molecular structure. *Chem Biol Drug Des* 2008;72(3):225-8.
- [7] Holt RJ. Topical pharmacology of imidazole antifungals. *J Cutan Pathol* 1976;3(1):45-59.
- [8] Romagnoli R, Baraldi PG, Prencipe F, Oliva P, Baraldi S, Tabrizi MA, et al. Design and Synthesis of Potent in Vitro and in Vivo Anticancer Agents Based on 1-(3',4',5'-Trimethoxyphenyl)-2-Aryl-1H-Imidazole. *Scientific Reports* 2016;6(1):26602.
- [9] Dodds AW, Ren X-D, Willis AC, Law SKA. The reaction mechanism of the internal thioester in the human complement component C4. *Nature* 1996;379(6561):177-9.
- [10] Worsham LMS, Trent MS, Earls L, Jolly C, Ernst-Fonberg ML. Insights into the Catalytic Mechanism of HlyC, the Internal Protein Acyltransferase That Activates *Escherichia coli* Hemolysin Toxin. *Biochemistry* 2001;40(45):13607-16.
- [11] Ueda S, Su M, Buchwald SL. Completely N1-Selective Palladium-Catalyzed Arylation of Unsymmetric Imidazoles: Application to the Synthesis of Nilotinib. *Journal of the American Chemical Society* 2012;134(1):700-6.
- [12] Yuan J, Li Z, Hu M, Li S, Huang S, Yin J, et al. Synthesis and photochromic properties of imidazole-based diarylethenes. *Photochem Photobiol Sci* 2011;10(4):587-91.
- [13] Otsuki J, Suwa K, Narutaki K, Sinha C, Yoshikawa I, Araki K. Photochromism of 2-(Phenylazo)imidazoles. *The Journal of Physical Chemistry A* 2005;109(35):8064-9.
- [14] Kundu A, Karthikeyan S, Moon D, Anthony SP. Synthesis of Strongly Fluorescent Imidazole Derivatives: Structure Property Studies, Halochromism and Fluorescent Photoswitching. *Journal of Fluorescence* 2019;29(6):1359-69.
- [15] Jayabharathi J, Thanikachalam V, Srinivasan N, Venkatesh Perumal M. Fluorescence spectral studies of some imidazole derivatives. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 2012;90:125-30.
- [16] Abdullayev Y, Mammadov A, Karimova N, Talybov A, Yolchuyeva U, Autschbach J. Construction of New Azo-group Containing Polycyclic Imidazole Derivatives: Computational Mechanistic, Structural, and Fluorescence Studies. *ChemistrySelect* 2020;5(20):6224-9.
- [17] Sun H, Autschbach J. *J Chem Theory Comput* 2014;10(3):1035-47.
- [18] Bredas J-L. *Mater Horiz* 2014;1(1):17-9.
- [19] Nakata M, Shimazaki T. *J Chem Inf Model* 2017;57(6):1300-8.
- [20] Zubyyuk VV, Vabishchevich PP, Shcherbakov MR, Shorokhov AS, Fedotova AN, Liu S, et al. *ACS Photonics* 2019;6(11):2797-806.
- [21] Ojo AA, Ojo AO, Femi-Jemilohun OJ, Adebayo A, Akindele DO. *J Mater Sci - Mater Electron* 2019;30(15):14562-72.
- [22] Rurack K, Spieles M. *Anal Chem (Washington, DC, U S)* 2011;83(4):1232-42.

UOT: 544.23544.25;678

POLIMERLƏRİN ADLANDIRILMA ÜSULLARI

R.S. RZAYEV

Bakı Mühəndislik Universiteti

Azərbaycan MEA Polimer Materialları İnstitutu

ramilrzayev81@gmail.com

XÜLASƏ

Polimerlərin maddələrin müxtəlifliyi və sənayedə geniş tətbiq imkanlarının mövcud olması onların nomenklaturasını da aktuallaşdırır. Təqdim olunan məqalədə polimerlərin bir çox adlandırma üsulları araşdırılmış və onlara aid nümunələr verilmişdir. Beynəlxalq adlandırma metodu ilə yanaşı digər adlandırma metodlarına da xüsusilə yer verilmişdir. Polimerlərin adlandırılmasında ümumi beynəlxalq adlandırma qaydasının olmasına (IUPAC) baxmayaraq bu sahədə bəzi çətinliklər mövcuddur. Bu da polimer maddələrinin quruluşlarının müxtəlif və mürəkkəbliyi ilə bağlıdır.

Açar sözlər: təkrarlanan quruluş vahidi (TQV, ingilis dilində qısa adı-CRU), Monomer, IUPAC.

NAMING METHODS OF POLYMERS

ABSTRACT

The diversity of polymers and the availability of a wide range of applications in industry have also updated their nomenclature. Along with the international naming method, other naming methods are also given special attention. Although there is a common international naming convention (IUPAC) for naming polymers, there are some difficulties in this area. This is due to the variety and complexity of the structures of polymeric substances.

Keywords: constitutional repeating unit (TQV, short name in English-CRU), Monomer, IUPAC.

СПОСОБЫ НАИМЕНОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

РЕЗЮМЕ

Разнообразие полимеров и доступность широкого спектра применений в промышленности также обновили их номенклатуру. Наряду с международным методом именования особое внимание уделяется и другим методам именования. Хотя существует общепринятое международное соглашение об именах (IUPAC) для полимеров, в этой области есть некоторые проблемы. Это связано с разнообразием и сложностью структур полимерных веществ.

Ключевые слова: повторяющееся звено (TQV, сокращенное название на английском-CRU), мономер, IUPAC.

GİRİŞ

Çoxlu sayda kiçik molekul maddələrin (monomerlərin) bir-biri ilə birləşərək, əmələ gətirdiyi uzun zəncirli və yüksək molekul kütləsinə malik birləşmələrə polimerlər deyilir. Üzvi kimya ilə müqayisədə polimer elminin müstəqil elm sahəsi kimi yaşı çox deyildir (nəzəri əsası 1921-ci ildə Ştaudinger tərəfindən qoyulmuşdur). Ona görə də polimerlərin sisteməli şəkildə adlandırılması polimer elminin inkişafı ilə təşəkkül tapmışdır. Lakin o vaxta qədər polimerlərin adlandırılması müxtəlif üsullarla: polimerin tərkibinə, monomerin quruluşuna, tarixi və ya sənayedə tətbiqi ilə, bəzən də təsadüfi adlarla bağlı adlandırmaya əsaslandırılmışdır. XX əsrin ortalarında polimer elminin sürətlə inkişafı ilə bağlı yeni-yeni polimer maddələri sintez olunmağa başlandı, bu isə öz növbəsində bu maddələrin adlandırılmasında ciddi problemlər yaratmağa başlamışdır. Polimerlərin adlandırmada beynəlxalq qaydalar

olmadığı üçün müxtəlif adlandırma üsulları meydana çıxmış, buna görə də bəzən eyni bir polimerin bir neçə fərqli adlarla adlandırılmasına gətirib çıxarmışdır.

Polimerlərin adlandırılması ilə bağlı qurulan və uzun müddətdir ki, davam edən beynəlxalq komissiya (IUPAC) mövcud olmasına rəğmən[1–3][4] sadə polimerlərin adlandırılması üçün irəli sürülən təkliflərin bir çoxu polimer elmində hələki tam qəbul olunmamışdır. Polimerlərin adlandırmasında geniş müxtəliflik olmasına baxmayaraq, ən çox istifadə olunan adlandırma sistemlər üzərində dayanacağıq.

Hal-hazırda aşağıdakı adlandırma üsullarından istifadə edilir[5].

I.Mənbəyə görə adlandırma (məsələn, sintezdə istifadə edilən monomer)

II.Quruluşa görə adlandırma

III.IUPAC adlandırma (Beynəlxalq adlandırma sistemi. İlk dəfə adlandırılmanın standartlaşdırılması 1970-ci illərdə IUPAC tərəfindən qüvvəyə minmişdir.)

Bu adlandırma sistemlərindən başqa adlandırmalar da mövcuddur. Həmin adlandırma üsulları haqqında daha sonra məlumat veriləcək.

I.Mənbəyə (monomerə) görə adlandırma

Polimerlərin ən sadə və səciyyəvi adlandırılma üsulu olub monomerin adına əsaslanır[6]. Bu adlandırma monomerin zəncirvari və tsiklin açılması ilə gedən polimerləşmə reaksiyası ilə alınan polimerlərə aiddir.

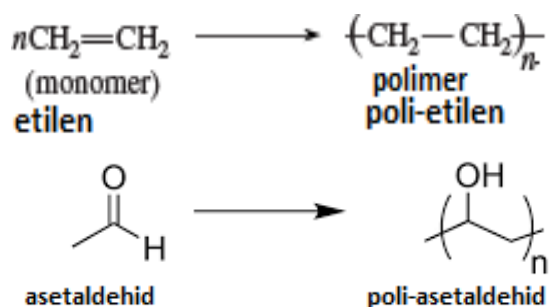
Mənbəyə görə adlandırma metodunu homopolimer, birgə(co)polimer və xətti olmayan polimerlər üzrində nəzərdən keçirək.

a) Homopolimerlərin monomerə görə adlandırılması

Əksər polikondensləşmə reaksiyalarından fərqli olaraq polimerləşmə (zəncirvari polimerləşmə) metodu ilə alınan polimerlərdə polimerin quruluş vahidi ilə monomerin element tərkibi eyni olur.

Adlandırılma zamanı isə, monomerin adının qarşısına mötərizəsiz sadəcə *“poli”* sözü əlavə edirik. Əksər ticari əhəmiyyətli polimerlər məhz bu cür adlanır.

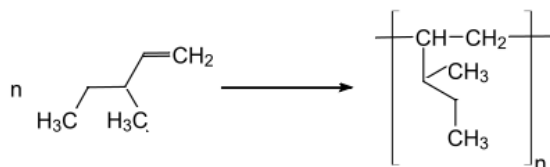
Məsələn, etilendən alınan polimer polietilen, asetaldehiddən alınan polimer isə poliasetaldehyd adlanır.



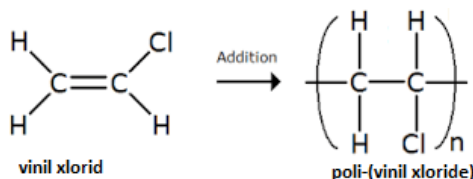
Əgər monomerin adı yalnız bir sözdən ibarətdirsə, poli sözü birbaşa monomerə bağlanır. Məsələn. Polietilen, polistriol, polipropilen və s.

Digər halda monomerin adı bir neçə sözdən ibarətdirsə, çox uzundursa və ya əsas zəncirdə əvəzedici varsa, bu zaman “poli” hissəciyindən sonra gələn ad mötərizə içərisində yazılır [7][8],[9],[10].

Məsələn, 3-metil-1-penten monomerindən alınan polimer *poli(3-metil-1-penten)* şəklində,



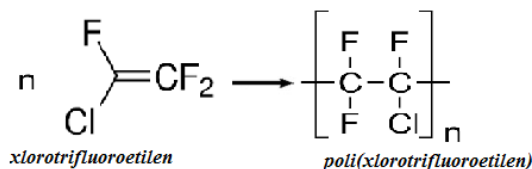
eləcə də, vinil xloriddən alınan polimer *poli(vinil xlorid)*,



propilen oksiddən alınan *poli(propilen oksid)*,

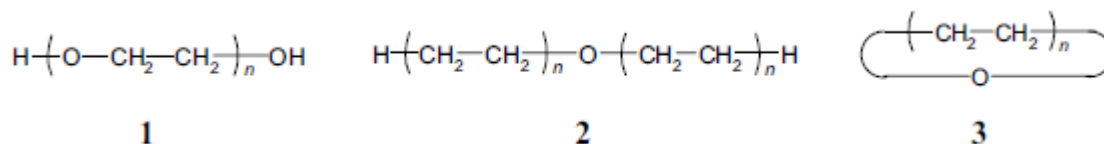


xlorotrifluoroetilenədən alınan isə *poli(xlorotrifluoroetilen)* kimi adlandırılır.



Mötərizəni yazmamaq nöqsan sayılır. Lakin, mötərizələrdən istifadə edilməməsi qeyri-müəyyənliyə səbəb ola bilər.

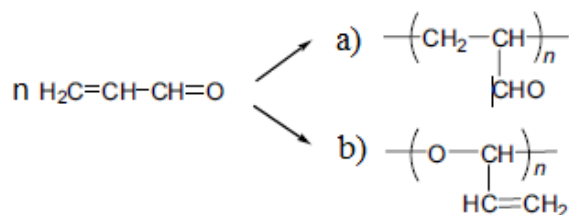
Məsələn: “polixlorstriol” xlorlaşdırılmış striolun (monomerin) adı ola bildiyi kimi, xlorstriolun polimerləşməsindən əmələ gələn polimerin adı da ola bilər. Uyğun olaraq “polietilenoksid” aşağıdakı göstərilən 1, 2 və ya 3-cü quruluşlardan birinin adı ola bilər.



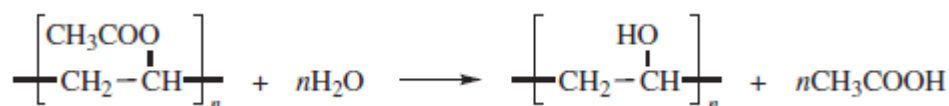
Məhz bu cür problemləri aradan götürmək üçün poli sözündən istifadə edilmişdir. Poli (xlorstriol) və poli(etilenoksid, 1-ci şəkil) açıq-aydın şəkildə quruluş vahidini göstərə billir. Buna baxmayaraq ədəbiyyatda adlandırma zamanı mötərizədən istifadə edilməməsi halları da mövcuddur.

Mənbə əsaslı adlandırmanın əsas çatışmazlığı, bir polimerdəki quruluş vahidinin kimyəvi quruluşuna görə götürülən monomerlə eyni olmamasıdır.

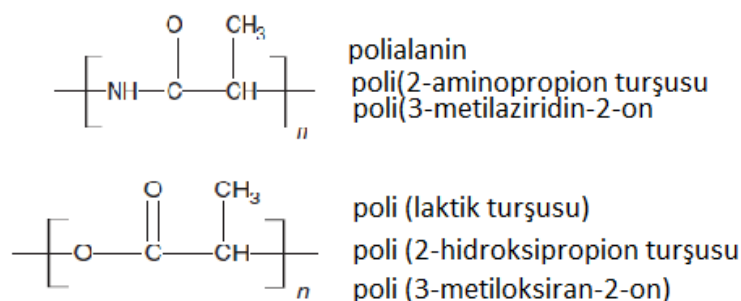
Məs. $-\text{CHX}-\text{CH}_2-$ qarşı $\text{CHX}=\text{CH}_2$. Bu sxemdə polimerin təkrarlanan quruluş vahidi (TQV) açıq-aydın göstərilməmişdir. Misal üçün: “poliakrilaldehid” adı polimerdə hansı qrupun a) aldehid və ya b) vinil qrupunun polimerləşməyə məruz qaldığını dəqiq bildirmir.



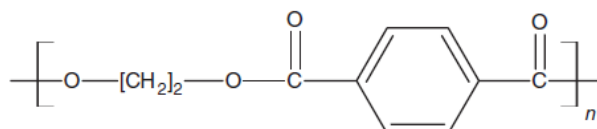
Polimerləşmə reaksiyalarının getmə şəraitindən asılı olaraq müxtəlif növ monomerlərlə fərqli polimerləşmə baş verə bilər. Bundan əlavə, poli (vinil spirti) kimi bir ad nəzəri bir mənbəyə aiddir, çünki bu polimer vinil spirtinin deyil, poli-(vinil asetatın) hidrolizi yolu ilə əldə edilir.



Polikondensləşmə üsulu ilə alınan polimerlərin monomerə görə adlandırılmasında bir qədər fərqli xüsusiyyət var. Beləki, bu cür reaksiyalar üçün funksional qruplar saxlayan eyni (x-A-y), və ya iki fərqli monomer (x-A-x və y-B-y) götürülə bilər. Burada x və y reaktiv funksional qruplardır. Məsələn, x bir hidroksi, alkoksi, amino və ya alkilamino qrupu, y isə bir karboksi və ya karboksilat ola bilər. x-A-y ilə göstərilən eyni monomerin polikondensləşməsindən alınan polimeri adlandırmaq üçün qaydalara görə monomerin adından istifadə edilir. Məs. Polialanin, poli(laktik turşusu).

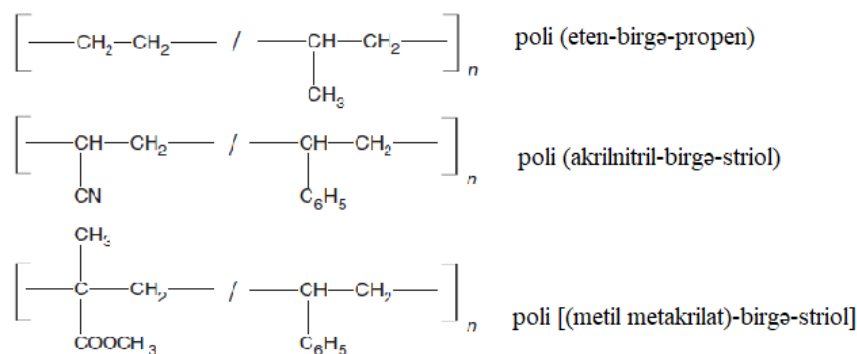


Bəzən iki fərqli monomerin polikondensləşməsi ilə alınan bir polimer quruluşu, başqa monomerlərdən də alınə bilər. Məsələn: Poli (etilen tereftalat) kimi polimer etan-1,2 diol(və ya oksiran), x-A-x, və tereftal turşusu (onun halogenli və ya mürəkkəb efirləri kimi törəmələrindən), y-B-y, əldə etmək mümkündür. İUPAC qaydalarına əsasən bu polimer poli[oksiran-alt-(tereftal turşusu)] və ya poli[(etilen qlitol)-alt-(tereftoloil dixloride)] kimi adlandırılə bilər.



Şübhəsiz iki monomerin polimerdəki quruluşuna görə fərqli adlar da mövcud ola bilər. Lakin bu cür adlar ciddi qarışıqlığə gətirib səbəb olur. Odur ki, (A-alt-B) tipli adlar nadir hallar istisna olmaqlə geniş tətbiq edilmir[11].

Bir birgəpolimerdə monomerlərin yerləşmə ardıcılığı bilinmirsə, onları mənbəyə əsaslı adlandırmaq üçün mötərizədə monomerlərin adları əlifba sırası ilə yazılır və aralarına birgə sözü əlavə edilir. Mötərizənin əvvəlinə isə **“poli”** söz önü əlavə edilməklə oxunur.



***random copolymer:** -Polimerzəncirinin hər hansı bir yerində müəyyən bir monomer və hidrinin rastgəlmə ehtimalının, qonşu monomer vahidlərinin təbiətindən asılı olmadığı monomerlərdən əmələgələn birləşmədir.

***statistical copolymer**: -Monomer vahidlərinin polimerdə yerləşmə ehtimalının bilinən statistik qanunlara tabe olduğu makromolekullardan ibarət birləşmiş polimer. [11]

Cədvəl 1. Birləşmiş polimerlərin təsnifatı

Birləşmiş polimerlər	Təsnifatı	Example
Qarışdırılmış (blend)	(B),	poli(stiren-birgə-isopren) styrene-co-isoprene
Calq (graft)	(C)	isopren-stat-(metilmetakrilat)] isoprene-stat-(methyl methacrylate)]
Təsədüfi (random)	təs (C) ran	metilmetakrilat)-təs-(butilakrilat)] methyl methacrylate)-ran-(butyl acrylate)]
Növbəli (alternating)	növb(C) alt	stiren-növb-(maleinanhidridi)] styrene-alt-(maleic anhydride)]
Dövri (periodic)	dövr (C) per	stiren-dövr-isopren-dövr-(4-vinilpiridin)] styrene-per-isoprene-per-(4-vinylpyridine)]
Blok (Block)	blok (C) (block)	stiren-1,3-dien)-blok-poli(etilen-co-propilen) styrene-1,3-diene)-block-poly(ethene-co-propene)
Calıq ^a (graft)	calıq (C) graft	polistiren-calıq-poli(etilenoksid) polystyrene-graft-poly(ethylene oxide)

a. Birincisi verilən ad əsas zəncirə aiddir.

c) Xətti olmayan monomərə görə adlandırılması

Xətti olmayan polimer və ya birləşmiş polimerlərin IUPAC sisteminə görə adlandırılması cədvəl 2.-də xüsusi qaydada təsnifləndirilmişdir [15][16]. Təsnifatı uyğun olaraq birləşmiş polimerləri və ya birləşmiş polimerləri adlandırmaq üçün sözünü şəkilçilərindən istifadə edilir. Məs. comb, (birləşmə) iki polimerin adlarının ortasına qoyulur. Aşağıda

Cədvəl 2. Xətti olmayan (şaxəli) birləşmiş polimerlərin adlandırılması üçün [16].

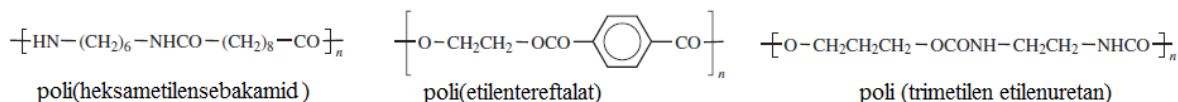
Birləşmiş polimer	Təsnifat	Misal
Qarışdırılmış (blend)	qarış (C) (blend)	poli(3-hekziltiofen)-qarış-polistiren *poly(3-hexylthiophene)-blend-polystyrene
Daraq (comb)	darq (C) (comb)	polistiren-daraq-poliizopren *polystyrene-comb-polyisoprene
Kompleks (complex)	kompl (C) (compl)	poli(2,3-dihidrotieno[3,4-b][1,4]dioksin)-kompl-poli(vinilbenzolsulfonik turşusu) ^a *poly(2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxine)-compl-poly(vinylbenzenesulfonic acid)
Tsiklik (cyclic)	tsiklo (P) (cyclo)	tsiklo-polistiren-calıq-poli(etilen) *cyclo-polystyrene-graft-polyethylene
Şaxəli (branch)	şaxəli (P) (branch)	Şaxəli-poli[(1,4-divinilbenzol)-stat-stiren] *branch-poly[(1,4-divinylbenzene)-stat-styrene]
Torvari (network)	tor (C or P) (net)	tor-poli(fenol-birgə-formaldehid) *net-poly(phenol-co-formaldehyde)
nüfuzdən (interpenetrating)	torvarinüf.ed.(C) (network ipn)	(tor-polistiren)-nüf.ed.-[tor-poli(metilakrilat)] *(net-polystyrene)-ipn-[net-poly(methyl acrylate)]
Yarım-nüfuzdən (semi-interpenetrating)	torvariynüf.ed.(C) (network sipn)	(tor-polistiren)-ynüf.ed.-poliizopren *(net-polystyrene)-sipn-polyisoprene
Ulduz (star)	ulduz (P) (star)	ulduz-poliizopren *star-polyisoprene

^aIUPAC üzvi nomenklaturaya uyğun olaraq kvadrat mötərizələr birləşmiş tsikllərin birləşmə nöqtələrini içinə alır.

- *blend-qarışıq
- *comb-daraqşəkili
- *complex-kompleks
- *cyclic-tsiklik
- *branch-şaxəli
- *network-torvari
- *interpenetrating-daxilənüfuzetmiş
- *semi-interpenetrating-qismənnüfuzədən
- *star-ulduz

II. Quruluşa görə adlandırılma (Beynəlxalq olmayan)

İki müxtəlif monomerin polikondensləşmə reaksiyalarından alınan polimerlər yarım-sistematik və struktur əsaslı prinsip ilə adlandırılır. Bu zaman mötərizə içərisində ilk olaraq structural grup və ardınca əsas birləşmə yazılır və mötərizənin qarşısına “poli” hissəciyi əlavə edilir. Əsas birləşmə dedikdə polimerlərin xüsusi siniflərini göstərən qruplar nəzərdə tutulur, məs. efir, amid, uretan və s. nəzərdə tutulur. Polimerin adı oxunarkən structural qruplar soldan sağa istiqamətində deyilir. Beləliklə, heksametilendiamin və sebasic turşusundan alınan polimer sebasic turşusunun amid törəməsi kimi qəbul edilir və *poli(heksametilen sebacamide)* kimi oxunur. Bir digər nümunədə isə, etilenqlikol və tereftalat turşusundan əmələ gələn polimerin adı poli(etilentereftalat), trimetilen qlikol və diizosiyanatdan alınan polimer isə *poli(trimetilen etilen-urethane)* şəklində adlandırılır [5].



Quruluşa əsaslanan nomenklatura, bir polimerdə tipik bir makromolekula quruluşunun təkrar nümunəsini təmsil edən konstitusiyaya və ya struktur vahidlərinin ardıcılığını adlandırma metoduna əsaslanır. Adı polimerin sintezində istifadə olunan (co) monomer (lər) quruluşu ilə birbaşa əlaqəsi yoxdur

III. IUPAC qaydası ilə adlandırılma (Beynəlxalq adlandırma)

Polimerlərin istehsal üsullarının daha mürəkkəb hal alması mövcud adlandırma metodlarının yetərsiz qalmasına səbəb oldu. Beynəlxalq (IUPAC) qaydası ilə adlandırma bizə təkcə qat rabitə ilə birləşmiş (single-strand) üzvi polimerlərinin strukturuna görə sistematik qayda ilə adlandırılmasına imkan verir. [17]

ƏSAS QAYDALAR

IUPAC Beynəlxalq adlandırma sisteminin özəyi təkrarlanan quruluş vahidinin (TQV) (CRU-constitutional repeating unite) müəyyən edilməsinə əsaslanır. TQV həm də quruluşu əmələ gətirən hissəcik sayılır. TQV polimer molekulunun mümkün ən kiçik təkrarlanan hissəsidir. Polimerin adı TQV-in mötərizədə yazılmış adının qarşısına “poli” hissəciyini artırmaqla əmələ gəlir. Əgər təkrarlanan quruluş vahidi iki simmetrik yarımhissədən $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ və $(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n$ ibarətdirsə o zaman TQV müvafiq olaraq polietilen (CH_2) və politetrafloretilen (CF_2) kimi oxunur.

Bu nomenklaturada polimer adlandırarkən atılacaq addımlar aşağıdakı kimidir:

1. Polimer zəncirinin quruluşunu yazın. Quruluşda təkrarlanan hissələri göstərmək üçün zəncirin kifayət qədər hissəsi yazılmalıdır. Təkrarlanan hissə bir TQV-dir.
2. Qəbul edilmiş TQV seçin.
3. İstədiyiniz TQV-in adını, soldan sağa, mövcud olduqda, əvəzediciləri də daxil olmaqla alt qrupların adlarına istinadən göstərin.
4. Polimerə ad verin.

TQV adlandırılarkən maksimum şəkildə IUPAC Beynəlxalq adlandırma sisteminin kiçik üzvi maddələrə aid olan metoduna əsasən adlandırılır. Molekulun TQV-i müəyyənləşdirilərkən iki prinsip nəzərdə saxlanılır:

A) TQV -ni əmələ gətirən altquruluşlar və atomlar arasında öncəliyi tapmaq;

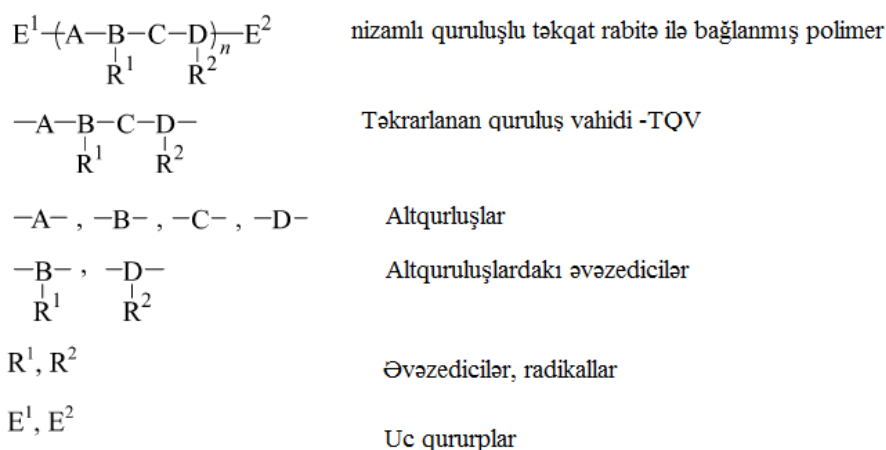
B) polimer zəncirində TQV inqəbul edəcəyimiz istiqaməti. TQV-ni tək hissəcik kimi adlandırılması mümkün olmayanda, iki və yada daha artıq subunitdən təşkil olunur.

Bir TQV simmetrik olmadıqda, demək olar ki, həmişə belədir, onun müəyyən edilməsinin bir neçə yolu ola bilər. Ən çətin iş düzgün istiqaməti müəyyən etmək olur. Bu seçim mümkün TQV strukturlarının hər birini təşkil edən alt bölmələrin müəyyənləşdirilməsini əhatə edir. Bu alt bölmələr, nümunələri Cədvəl 3-də verilmiş üzvi[18] və qeyri -üzvi birləşmələrin [19][20] IUPAC nomenklaturasından istifadə etməklə adlandırıla bilən ən böyük iki qruplu qruplardır. Tercih edilən yolu seçmək zorlu bir addım olub bilər.[21]

Cədvəl-3. İkivalentli (divalent) TQV -nə aid bəzi nümunələr.

Polimerin adı	Quruluşu	Polimerin adı	Quruluşu
1-bromoetilen		1-oksoetilen	
Butan-1,4-diil		Oksi	
1-(xrometil)etilen		1,2-fenilen	
Tsikloheksan-1,4-diil		Piperazin-1,4-diil	
Metilsilanedil		Propilazanedil	
Metilmetilen		Piridin-3,5-diil	
Etan-1,2-diil		Silanedil	
Eten-1,2-diil		Süksinoyl	
Hidrazin-1,2-diil		Sulfanediil	
Azaniidil		Sulfonyl	
Metilen			

Polimerin sxematik şəkildə aşağıdakı kimi yazıla bilər.



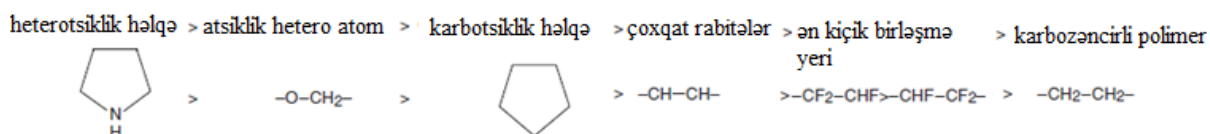
Aşağıdakı xülasə Beynəlxalq üsulla təqat rabitə ilə bir-birinə bağlanmış polimerlərin adlandırılmasının ən önəmli qaydalarıdır:

i. Polimerin adı “poli” hissəciyindən sonra mötərizədə TQV-nin adının yazılması ilə əmələ gəlir. TQV-ni adlandırmaq onun təşkil olunduğu daha kiçik quruluşları adlandırmaqla ortaya çıxır. Bu kiçik quruluşlar IUPAC qaydasına görə adlandırılmalı olan hissəciklər olmalıdır.

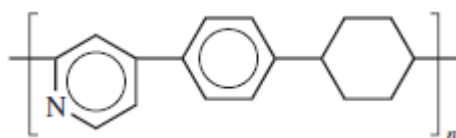
ii. TQV-nin adı soldan sağa doğru, ən yüksək altquruluşdan başlayaraq ikinci dərəcəli altquruluşa doğru ən qısa məsafə olmaq şərti ilə müəyyən edilir.

iii. Müxtəlif növ altquruluşların bir-birinə nəzərən üstünlük sırası bu şəkildə yuxarıdan aşağı doğru azalır:

- Heterotsiklik halqalar və halqa sistemləri
- Heteroatomlar və ya içində heteroatomlar olan açıq zəncirli subunitlər
- Karbotsiklik halqalar və halqa sistemləri
- Əsas zəncirdə sadəcə karbon atomları olan açıq zəncirlər



Müxtəlif tipli atomlar, atom qrupları və ya polimerin əsas zəncirində olmayan, amma TQV-də əvəzədicilə kimi iştirak edən halqalar bu üstünlük sırasını pozmur. Bu qaydaya əsasən aşağıdakı misalda heterotsiklik həlqə, digərlərinə nisbətən daha üstünlük təşkil edir və karbotsiklik həlqələrdə isə doymamışlığı olan daha üstünlüyə malikdir. Beləliklə polimerin adı *poli(piridin-2,4-diil-1,4-fenilen tsikloheksan-1,4-diil)* olaraq adlandırmaq olar[22].



iv. Heterotsiklik halqaların tipinə görə öncelik sıra bu şəkildə yuxarıdan aşağı doğru azalır:

- a) Azot atom(ları) saxlayan saxlayan halqa
- b) Azotdan başqa, tərkibində V qaydasında görəcəyimiz öncelik sırası verilmiş elementlər olan halqa
- c) Maksimum sayda heteroatom saxlayan halqa
- d) Ən böyük və geniş individual halqa
- e) Ən çox müxtəlif növ heteroatom saxlayan halqa
- k) V qaydasında görəcəyimiz öncelik sırası verilmiş elementlərdən yüksək öncelikli hər hansı birinin maksimum sayda olduğu halqa

v. Heteroatom(lar) və ya içində heteroatom(lar) olan açıq zəncirə malik altquruluşlarda prioritet sırasının azalması soldan sağa bu şəkildədir:

O, S, Se, Te, N, P, As, Sb, Bi, Si, Ge, Sn, Pb, B, Hg.

Digər atomların öncəliyi isə dövri sistemdəki yerinə görə müəyyən olunur. Hər bir atom karbon atomundan yüksək önceliyə sahibdir. Məsələn. $-O-CH_2-$ quruluş hissəciyi $-S-CH_2-$ quruluş hissəciyindən üstünlük dərəcəsinə malikdir. Əgər polimer bu fraqmentlərə malikdirsə o zaman adlandırma poli(tiometil-oksi-metilen) deyil, poli(oksi-metilen-tiometilen) olmalıdır.

vi. Karbotsiklik həlqənin tiplərinə görə öncelik sırası yuxarıdan aşağı doğru bu şəkildədir:

- a) Ən çox tsiklik halqası olan halqa sistemi
- b) Ən böyük tək halqaya malik olan halqa sistemi
- c) Ən çox sayda ümumi atomu olan halqa sistemi

vii. Verilmiş karbotsiklik və ya heterotsiklik sistem üçün:

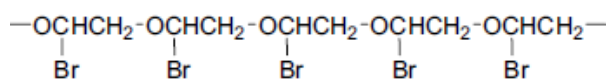
a) əgər halqalar doymamışlıq dərəcəsi ilə fərqlənsə, daha çox doymamışlıq dərəcəsinə malik olanlar üstünlük təşkil edir; Məsələn bu qaydaya görə $-CH=CH-$ quruluş vahidi $=CH-CH=$ quruluş vahidindən daha üstünlüyə malikdir. Çünki, birincisi bivalent, ikincisi isə tetravalentlidir. $(-CH=CH-)_n$ polimeri poli(etən-1,2-diil) olaraq adlanır.

b) eyni halqa sistemində, öncelik özündə minimal birləşmə nöqtəsi saxlayan halqaya verilir ki, bu ədəd halqanın birləşdiyi ilk yeri müəyyən edir.

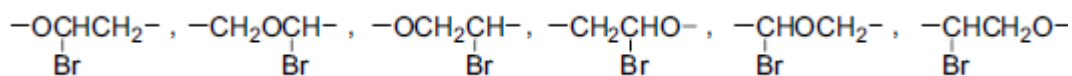
viii. TQV-in üstünlük dərəcəsi əldə etmək üçün mümkün qədər sərbəst valentliyini minimuma endirməsi lazımdır. Bu prinsipə əsasən, TQV-i mümkün olduğu qədər iki valentli olmalıdır.

ix. Əvəz olunmuş atomların nömrəsi, yəni birləşmə yeri seçilərkən onun mümkün variantlarından ən kiçiyi seçilməlidir.

Yuxarıdakı qaydaları konkret polimerlər üzərində nəzərdən keçirək. Sadə vəziyyətlərdə, təkrarlanan quruluş vahidi (TQV, ingilis dilində qısa adı-CRU) bir altquruluşdan ibarət olur. Lakin nisbətən mürəkkəb quruluşlarda TQV-ni müəyyən edilməsi üçün polimer zəncirinin böyük bir hissəsini nəzərdən keçirmək lazımdır. Məsələn:

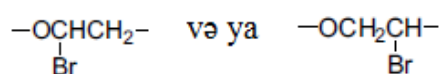


Çox zaman zəncir quruluşu üçün TQV yazmanın bir neçə yolu vardır. Sadə vəziyyətlərdə, bu vahidlər asanlıqla ayırd edilir. Yuxarıda verilən polimer zəncirində, mümkün olan TQV-ri



kimi olacaq. Biz bu quruluşlardan yalnız birini düzgün quruluş kimi qəbul edə bilərik.

Təkrarsız bir adlandırma olması üçün biz əvvəlcə TQV-ni seçməliyik. TQV-nin tapılma qaydası yuxarıda verilmişdir. Seçilən TQV-ri ən yüksək üstünlük dərəcəsinə malik olmalıdır (yuxarıda iii və v qaydalar). TQV-ri başlayarkən üstünlük dərəcəsinə malik atom ilə başlamalıdır və bizim misalda oksigen atomu karbon atomundan daha üstünlük dərəcəsinə malikdir. Onu təqib edən isə $\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{—}$ hissəsidir. TQV-ri, zəncir atomlarının ard-arda eyni istiqamətdə nömrələndirilməsi ilə soldan sağa oxunacaq şəkildə yazılmışdır. Bu səbəbdən seçilən TQV,

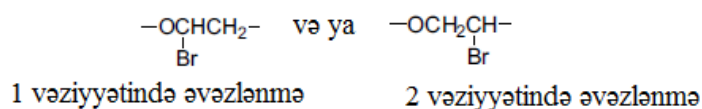


olacaqdır.

Seçilən TQV-nin adı TQV-ndə görünən sıra ilə atom və ya atom qruplarının üstünlük dərəcəsini nəzərə almaqla həyata keçirilir. Misalda oksigen atomuna *oksi* deyilir və

$\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{—}$ ($\text{—CH}_2\text{—}$ seçilir, çünki daha böyükdür və hissə olaraq adlandırıla bilər) *etan-1,2-diil* olaraq adlandırılır. Brom atomu birləşən hissəyə isə *1-brometan-1,2-diil* deyilir. Bu səbəbdən seçilən TQV-yə *oksi (1-brometan-1,2-diil)* adını vermək olar.

Birdən artıq seçim olan vəziyyətlərdə əvəzedicinin birləşdiyi nömrənin daha kiçik olması üstün tutulur.



Polimerin adı seçilmiş TQV-ni mütərizədə yazıb, mütərizədən əvvəl də poli sözünü əlavə etməklə əmələ gəlir.

Beləliklə $\begin{array}{c} \text{—OCHCH}_2\text{—} \\ | \\ \text{Br} \end{array}$ polimeri *poli[oksi(1-bromoetan-1,2-diil)]* olaraq adlandırmaq olar.

Polimerlərin yuxarıda izah etdiyimiz adlandırmadan başqa fəqli adlandırma üsulları da mövcuddur. Həmin adlandırma metodlarına qısaca nəzər salaq:

A. Polimerlərin ənənəvi adları

Üzvi IUPAC terminologiyasında saxlanılmayan köhnə monomer adlarına əsaslanaraq, bəzi ənənəvi polimerin adlandırılması üsuludur. Cədvəl 7.

B. Qısaltılmış polimer adları (Common Abbreviations).

Bir çox polimer adlarının uzun olması istərelmi və peşəkar jurnalların və digər yazılı materialların redaktorlarının və oxucularının bu cür adlardan istifadə edilməsində bəzi çətinliklər yaradır. Bunun aradan qaldırmaq və yazıda təkrarının qarşısını alınması üçün qısaltılmış polimer adlarından istifadə edilir. Xüsusilə sənayedə işləyən insanlar üçün qısaltmalardan istifadə edilməsi olduqca əlverişlidir [23]. Digər tərəfdən, polimer sahəsindəki elm və peşəkar jurnallar hər il bir neçə yüzlə-

ləpolimerləməşğul olur. Beləliklə, IUPAC da qısaltmaların əhəmiyyətini qəbul etdi və polimer adları üçün ümumi qısaltmaların istifadəsi ilə bağlı tövsiyələr dərc etmişdir. Cədvəl 4.-də polimerlərin qısaldılmış adları verilmişdir.

Cədvəl 4. Geniş yayılmış bəzi polimerlərin qısaltma adları

İngiliz dilindəki ad	Qısaltma adları
acrylonitrile butadiene styrene	ABS
low density polyethylene	LDPE
amide (Nylon)	PA66
carbonate	PC
ethylene terephthalate)	PET
methyl methacrylate)	PMMA
styrene	PS
vinyl chloride)	PVC
tetrafluorethylene	PTFE
acetylmethylene (Polyacetat) Copolymer	POM-C
carbonate	PC
amide 6.6	PA66
polypropylene	PP
acrylonitrile	PAN
acrylonitrile	PANI or PAN
styrene-co-acrylonitrile)	P(St-co-AN) or P(St-AN) or PStAN
butyl methacrylate)-co-styrene]	P(BMA-co-St) or P(BMA-St)

C. Polimer sinifi adları

Cədvəl 5. də geniş yayılmış bəzi polimer siniflərinin adları.

Cədvəl-5.

Polyacrylics,	Polysiloxanes	Polyketones,	Polysulfones
Polyarylenes,	Polyimines,	Polysulfonamides	Phenolic resins
Polyimidazoles,	Polybenzothiazoles,	Fluoropolymers,	Polybenzyls
Polysilazanes,	Polysulfides,	Polybenzoxazoles,	Polyacetals,
Polyimides,	Epoxy resins	Polyolefins,	Polycarbodiimides
Polythioethers,	Polythiophenylenes,	Polyureas	Polyphosphazenes
Polycarbosilanes,	Polydienes,	Polyurethanes	Polyesters
Polyalkylenes	Polyphenyls	Polyamides	Polypyrroles
Polyamines	Polypyrrones	Polyethers	Polysilanes

D. Ümumi ticarət adları (Common Trade Names)

<http://www.plasticsgeneral.com/BRAND-NAMES-LIST1.htm>

Cədvəl 6.

Crystallor	polimetilpenten, Phillips
Dowlex	(LDPE/LLDPE, Dow)
Forar	HDPE, Amoco
Kevlar	aramid lifi, DuPont
Lexan	polikarbonat, G.E.)
Lucite	akrilik, DuPont
Mylar	poli(etilentereftalat), DuPont
Nylon	poliamid, çeşidləri
Olevac	polipropilen, Amoco
Petrothene	polietilen, Quantum
Saran	poli(vinildixlorid), Dow
Teflon	tetrafluoretilen, DuPont

Cədvəl 7.

Mənbəyə (monomərə) əsaslandırılmış adlandırma	Quruluş əsaslandırılmış adlandırma	Ənənəvi adlar
Poli(vinilasetat)	Poli(1-asetoksietilen)	
Polibutadien	Poli(but-1-en-1,4-diil)	
Poliakrilonitril	Poli(1-sianoetilen)	
polipropen	Poli(1-metil 1,2-diil)	polipropilen
Poli(maleinanhidridi-alt-striol)	Poli(2,5-dioksotetrahidrofuran-3,4-diil)(1-feniletilen)	
Polieten	Poli(metilen)	Polietilen
Poli(oxirane)	Poli(oksetilen)	Poli(etilenokside)
Poli(metiloksiran)	Poli[oksi(1-metiletilen)]	Poli(propilenokside)
Poli(etilenetereftalat)	Poli(oksetileneoksitereftaloil)	
politetrafluoroeten	Poli-difluoromethylene	polytetrafluoroethylene

Nəticələr:

1. Polimerlərin adlandırılmasının müxtəlifliyinə baxmayaraq əsas istifadə edilən Beynəlxalq və digər adlandırma üsulları haqqında yığcam məlumat verilmişdir.

2. Polimerlərin adlandırılması zamanı istifadə edilən bir çox termin Azərbaycan dilinə tərcümə edilmiş və izahı da verilmişdir. Bununla yanaşı terminlərin ingilis dilində də orijinal forması cədvəldə göstərilmişdir.

3. Polimerlərin müxtəlif formada adlandırılmasına aid nümunələr cədvəllərdə təqdim edilmişdir. (Cədvəl 1,2, 3,4,5.6 və7)

İSTİFADƏ OLUNMUŞ ƏDƏBİYYAT:

- (1952) Report on nomenclature in the field of macromolecules. International union of pure and applied chemistry. J Polym Sci 8:257–277. <https://doi.org/10.1002/pol.1952.120080301>
- Huggins ML, Natta G, Desreux V, Mark H (1966) Physical chemistry division commission on macromolecules report on nomenclature dealing with steric regularity in high polymers. Pure Appl Chem 12:643–656. <https://doi.org/10.1351/pac196612010643>
- International Union Of Pure And Applied Chemistry Macromolecular Division Commission On Macromolecular Nomenclature Basic Definitions Of Terms Relating To Polymers 1974 London Butter Worths
- (2002) Nomenclature of Regular Single-Strand Organic Polymers. Macromolecules 6:149–158. <https://doi.org/10.1021/ma60032a001>
- Odian G (2004) Principles of Polymerization. In: Principles of Polymerization. John Wiley & Sons, Inc., p 11
- IUPAC. (1985) 'Source-based nomenclature for copolymers (IUPAC Recommendations 1985). reprinted as chapter 19 in [15]. Pure Appl Chem 57:1427
- (1974) IUPAC. 1974", "List of standard abbreviations (symbols) for synthetic polymers and polymer materials. Pure Appl Chem 40, 40:473–476
- IUPAC Recommendations IUPAC. 'Nomenclature of regular single-strand organic polymers (IUPAC Recommendations 2002)', Pure Appl. Chem. 74, 1921-1956 (2002). Reprinted as Chapter 15 this volume.
- Kahovec J, Fox RB, Hatada K, Kahovec J (2002) Nomenclature of regular single-strand organic polymers (IUPAC Recommendations 2002). In: Pure and Applied Chemistry. Walter de Gruyter GmbH, pp 1921–1956
- Bareiss RE, Fox RB, Hatada K, et al (2001) Generic source-based nomenclature for polymers (IUPAC recommendations 2001). Pure Appl Chem 73:1511–1519. <https://doi.org/10.1351/pac200173091511>
- Richard G. Jones*, Tatsuki Kitayama*, Karl-Heinz Hellwich MH et al. (2016) Source-based nomenclature for

- single-strand homopolymers and copolymers (IUPAC Recommendations 2016). Pure Appl Chem 88:1073–1100. <https://doi.org/10.1515/pac-2015-0702>
12. IUPAC (1996) Glossary of basic terms in polymer science (IUPAC Recommendations 1996). Pure Appl Chem 68:2287
 13. IUPAC. (1997) Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the “Gold Book”). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Sci Publ Oxford (1997). <https://doi.org/10.1351/goldbook>.
 14. Bikales NM (1985) Source-Based Nomenclature For Copolymers. Pure Appl Chem 57:1427–1440. <https://doi.org/10.1351/pac198557101427>
 15. R. G. Jones, J. Kahovec, R. F. T. Stepto, E. S. Wilks, M. Hess, T. Kitayama, W. V. Metanovski AJ and PK (2008) Compendium of Polymer Terminology and Nomenclature (IUPAC Recommendations 2008) (the “Purple Book”),. RSC Publ Cambridge (UK),
 16. IUPAC (1997) Source-based nomenclature for non-linear macromolecules and macromolecular assemblies (IUPAC Recommendations 1997). Pure Appl Chem 69:2512–2521. <https://doi.org/10.1351/pac199769122511>
 17. George Odian (2004) Principles of Polymerization - - Google Books. In: Principle of polymerization. pp 11–19
 18. H. A. Favre WHP (2013) Nomenclature of Organic Chemistry, IUPAC Recommendations and Preferred Names 2013 (the “Blue Book”), 2013. R Soc Chem Cambridge
 19. G. N, Connelly, T. Damhus, R. M. Hartshorn ATH (2005) Nomenclature of Inorganic Chemistry, IUPAC Recommendations 2005 (the “Red Book”), prepared for publication by , (UK) (2005). RSC Publ Cambridge
 20. (2015) IUPAC. Pure Appl. Chem. 87,:1039
 21. Hodge P, Hellwich K, Hiorns RC, et al (2020) A concise guide to polymer nomenclature for authors of papers and reports in polymer science and technology (IUPAC Technical Report) 1 I nternational union of pure and applied chemistry (IUPAC) recommendations. 92:797–813
 22. Carraher CE, Seymour RB (Raymond B (2008) Seymour/Carraher’s polymer chemistry. CRC Press, pp 21–32
 23. Jiasong He, Jiazhong Chen, Karl-Heinz Hellwich, Michael Hess at all. (2014) Abbreviations of polymer names and guidelines for abbreviating polymer names (IUPAC Recommendations 2014). Pure Appl Chem. <https://doi.org/10.1515/pac-2012-1203>

UOT: 547.425:547.464:547.569

OKSIETİLLƏŞMİŞ NONİL FENOLUN ALKİLİMİDAZOLİNLƏ MODİFİKASIYASININ CO₂ KORROZİYASI İNHİBİTORU KİMİ TƏDQİQI

Zaur Z. AĞAMALIYEV, Nizami İ. MÜRSƏLOV, Nigar Ş. RZAYEVA,
Orxan M.ƏZİZLİ, Çingiz Q. RƏSULOV, Gülbəniz S. MUXTAROVA

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

zaur_agamaliyev@hotmail.com

XÜLASƏ

Təbii neft turşusu ilə polietilenpoliamin əsasında alkilimidazolin törəmələri sintez edilmiş və onun oksietilləşmiş nonilfenolla 5:95 və 10:90 kütlə nisbətlərində kompozisiyaları hazırlanmışdır. Bu birləşmələrin CO₂ mühitində ACM GILL AC potensimetrlində korroziyadan mühafizə xassələri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, kompozisiyalar 50 mq/l-dən başlayaraq yüksək mühafizə effekti göstərirlər. Kompozisiyaların Gibbs enerjilərinin -35 kC-dan aşağı olması onların səthlə kimyəvi adsorbsiya hesabına davamlı örtük əmələ gətirdiyini sübut edir.

Açar sözlər: polietilenpoliamin, təbii neft turşusu, oksietilləşmiş nonilfenol, kompozisiya, korroziya inhibitoru, korroziya sürəti.

ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИКАЦИИ ОКСИЭТИЛИРОВАННОГО НОНИЛФЕНОЛА АЛКИЛИМДАЗОЛИНОМ В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРА CO₂ КОРРОЗИИ

РЕЗЮМЕ

Осуществлен синтез производных алкилимидазолина на основе природной нефтяной кислоты и полиэтиленполиамины и приготовлены его композиции с оксиэтилированным нонилфенолом в массовых соотношениях 5:95 и 10:90. Изучены антикоррозионные свойства этих соединений в среде CO₂ на потенциометре ACM GILL AC. Установлено, что композиции, начиная с концентраций 50 мг/л, проявляют высокий защитный эффект. Значение энергии Гиббса полученных композиций ниже -35 кДж доказывает образование устойчивого покрытия за счет химической адсорбции их поверхности.

Ключевые слова: полиэтиленполиамин, природная нефтяная кислота, оксиэтилированный нонилфенол, композиция, ингибитор коррозии, скорость коррозии

STUDY OF MODIFICATION OF OXYETHYLATED NONYLPHENOL WITH ALKYLIMDAZOLINE AS A CO₂ CORROSION INHIBITOR

ABSTRACT

The synthesis of alkylimidazoline derivatives based on natural petroleum acid and polyethylenepolyamine was carried out and its compositions were prepared with ethoxylated nonylphenol in mass ratios of 5:95 and 10:90. The anticorrosive properties of these compounds in a CO₂ medium were studied using an AFM GILL AC potentiometer. It was found that the compositions, starting from concentrations of 50 mg/l, exhibit a high protective effect. The Gibbs energy of the obtained compositions below -35 kJ proves the formation of a stable coating due to chemical adsorption of their surface.

Key words: polyethylenepolyamine, natural petroleum acid, oxyethylated nonylphenol, composition, corrosion inhibitor, corrosion rate.

Giriş

Neft və qazın istehsalı və istehlakı prosesində istifadə olunan avadanlıqların korroziyası səbəbindən onların istismarı müddətində metal hissələrinin aşınması prosesi baş verir. Bu səbəbdən neft emalı sənayesində korroziyadan mühafizə aktual bir problem olaraq qalmaqdadır. Bu problemin həllində tətbiq olunan ən perspektiv üsullardan biri korroziya inhibitorlarının tətbiqidir [1-3]. İstifadə olunan inhibitorların çox olmasına baxmayaraq, hər bir

inhibitorun konkret tətbiq sahəsi var. İstifadə olunan inhibitorlar müəyyən vaxtdan sonra öz təsirini itirirlər. Bu səbəbdən neft sənayesinin daha səmərəli çoxfunksiyalı inhibitorlara ehtiyacı var. Bunu nəzərə alaraq tərkibində CO₂ və H₂S saxlayan aqressiv turş mühitlərdə korroziyadan mühafizə üçün xammal ehtiyatı olan yeni inhibitorların yaradılması istiqamətində tədqiqat işləri aparılmışdır [4-6]. Məlumdur ki, tərkibində azot saxlayan üzvi birləşmələr - aminlər, amidlər, imidazolinlər, imidazollar korroziya inhibitorları kimi geniş tətbiq olunurlar. İmidazolin birləşmələri və onların törəmələrinin sintezi, xassələri və tətbiqinə aid ədəbiyyat mənbələrində hərtərəfli məlumat var [7,8]. Bu birləşmələrin korroziya inhibitoru kimi xassələri onların kimyəvi quruluşundan asılı olaraq izah olunmuşdur. Metal səthində bu molekulların adsorbsiyası heteroatomda iki qat rabitənin və tərkibində elektron cütünün olması ilə müəyyənləşir. Son zamanlar neft və qaz sənayesində imidazolin əsaslı üzvi birləşmələr korroziya inhibitoru kimi tətbiqinə tez-tez rast gəlinir [9,11]. Bu səbəbdən təbii neft turşuları və polietilenpoliaminlər əsasında alkilimidazolinlərin sintezi və onların oksietilləşmiş nonilfenol ilə modifikasiyalarının turş mühitlərdə korroziyadan inhibitor kimi yoxlanılması maraq doğurur.

Təcrübi hissə

Prosesin aparılması üçün aşağıdakı xammallardan istifadə olunmuşdur: təbii neft turşusu (Azərbaycan neftlərindən ayrılmış); polietilenpoliamin (PEPA- Rusiya); oksietilləşmiş nonilfenol (Rusiya, Nijnekamsk ş.); Electrode Pattern 44-M3 (C1018) (European Corrosion Supplies Limited).

ALPHA İQ – Furiye spektrometri “Bruker” firması, 300, 18MQs tezlikli NMR Furiye spektrometri “Bruker” firması, ACM GILL AC potensiometer version 5, serial number 1197.

Alkilimidazolin təbii neft turşusunun (TNT) polietilenpoliamin (PEPA) ilə qarşılıqlı təsirindən alınmışdır.

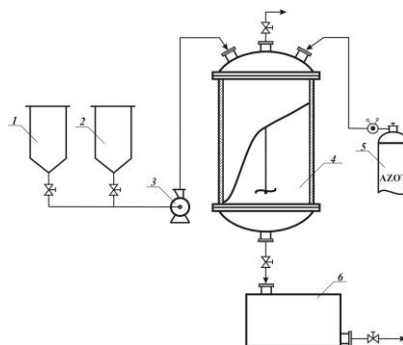
Götürülmüş maddələrin fiziki-kimyəvi xassələri aşağıdakı kimidir:

PEPA: orta molekul kütləsi – 230, qaynama temperaturu – 205-265°C; donma temperaturu – mənfi 21°C; şüasındırma əmsalı, n_D^{20} – 1.5110, sıxlıq, q/sm³, ρ_4^{20} – 0.1009.

TNT: orta molekul kütləsi – 220; qaynama temperaturu – 110-220°C; şüasındırma əmsalı, n_D^{20} – 1.4772; sıxlıq, q/sm³, ρ_4^{20} – 0.8840.

Alkilimidazolinin alınma metodikası:

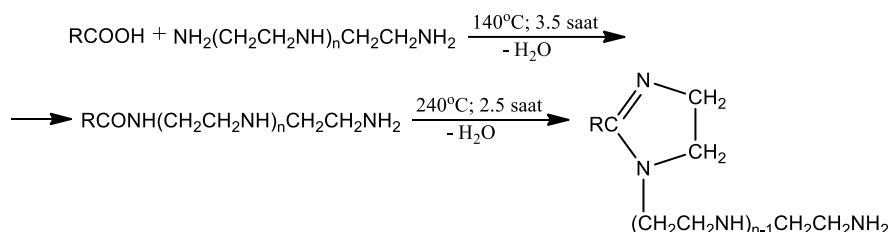
TNT və PEPA-nın qarşılıqlı təsirindən azot mühitində alkilimidazolinlərin alınması prosesinin texnoloji sxemi şəkil 1-də verilir.



Şəkil 1. TNT ilə PEPA-nın azot mühitində qarşılıqlı təsirindən alkilimidazolinlərin alınması prosesinin sxemi: 1- TNT üçün tutum; 2- PEPA üçün tutum; 3- nasos; 4- reaktor; 5- azot balonu; 6- imidazolin üçün tutum.

Alkilimidazolinin alınması prosesi aşağıdakı qaydada həyata keçirilir: (1) tutumundan təbii neft turşusu (TNT), (2) tutumundan isə polietilenpoliamin (PEPA) nasos (3) vasitəsilə reaktora (4) verilir. Qarışıq 140°C temperaturda 3.5 saat müddətində azot mühitində qarışdırılır. Sonra reaktorda su buxarı vasitəsi ilə temperatur 220-240°C-ə qaldırılır və bu temperaturda 2-2.5 saat müddətində qarışdırılır. Hər iki halda alınmış su vaxtaşırı sistemdən kənarlaşdırılır. Reaktora azot balonundan (5) fasiləsiz olaraq azot verilir. Reaksiya qurtardıqdan sonra, ilk öncə, azotun verilməsi dayandırılır, reaktor saxlanılır və alınmış məhsul (6) tutumuna boşaldılır.

Reaksiya aşağıdakı tənlik üzrə gedir:



Alınmış alkilimidazolinin (AİM) fiziki-kimyəvi xassələri təyin edilmişdir və nəticələri aşağıda verilir:

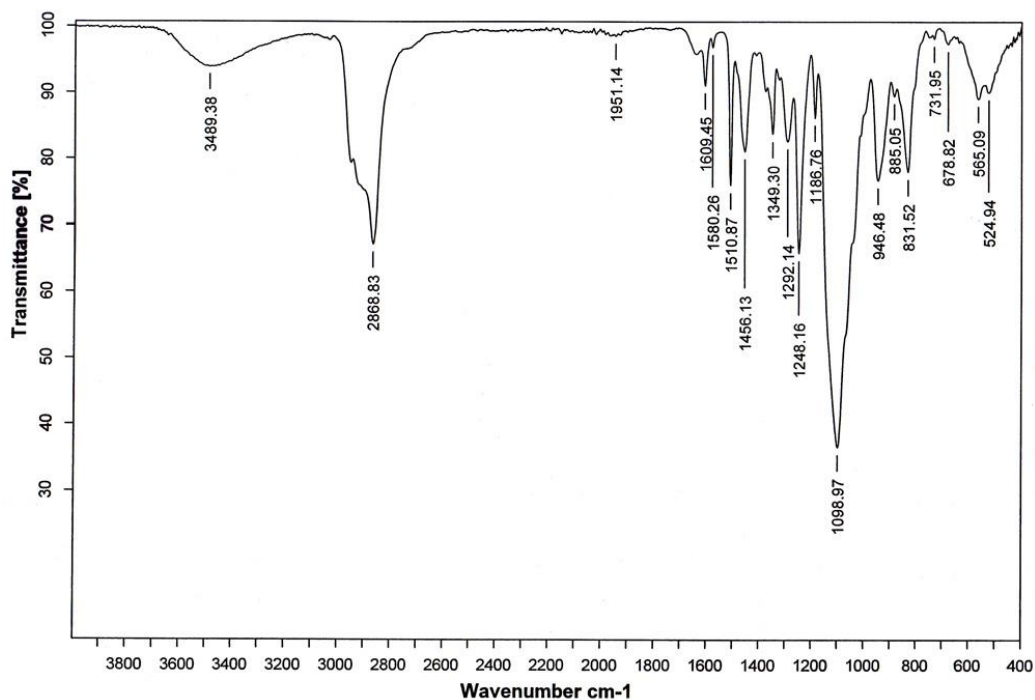
Alkilimidazolinlər (TNT:PEPA 2:1 mol nisbətində götürməklə): kinetik özlülük, 100°C-də – 243.31 mm²/s; külün miqdarı, – 0.02%; sıxlıq, 20°C-də, – 1.001 q/sm³; donma temperaturu – mənfi 20°C.

Alınmış alkilimidazolin əsasında suda həll olan inhibitorlar sintez edilmişdir. Alkilimidazolin ONF ilə otaq temperaturunda qarışdırmaqla 5:95 və 10:90 kütlə nisbətlərində kompozisiyaları alınmışdır. Alınmış ONF ilə alkilimidazolinin kompozisiyalarının fiziki-kimyəvi göstəriciləri cədvəl 1-də verilmişdir.

Cədvəl 1. Alkilimidazolinin və onun ONF ilə kompozisiyalarının fiziki-kimyəvi göstəriciləri

Adı	Nisbi sıxlığı, ρ, 20 °C, q/sm ³	Şüasındırma əmsali, n _D ²⁰	Kinetik özlülük, ν ₂₀ , mm ² /san
Alkilimidazolin	1.001	1.5110	243.31
ONF ilə alkilimidazolinin kompozisiyası (95:5 kütlə nisbəti)	1.061	1.4895	449.15
ONF ilə alkilimidazolinin kompozisiyası (90:10 kütlə nisbəti)	1.176	1.5024	457.04

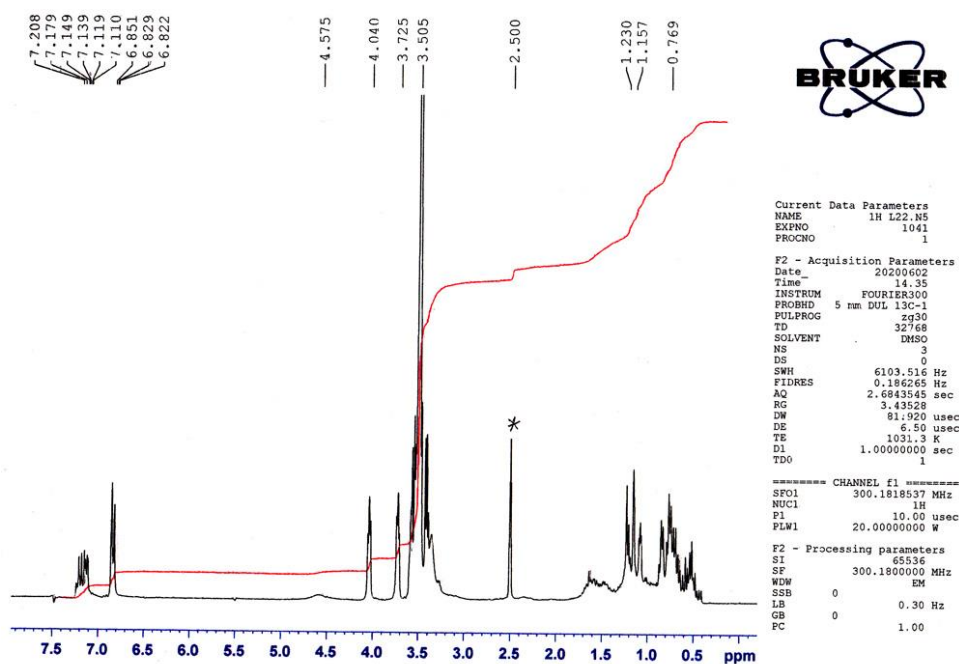
Alkilimidazolinin ONF ilə kompozisiyasının İQ spektri şəkil 2-də verilmişdir.



Şəkil 2. Alkilimidazolinin ONF ilə kompozisiyasının İQ spektri

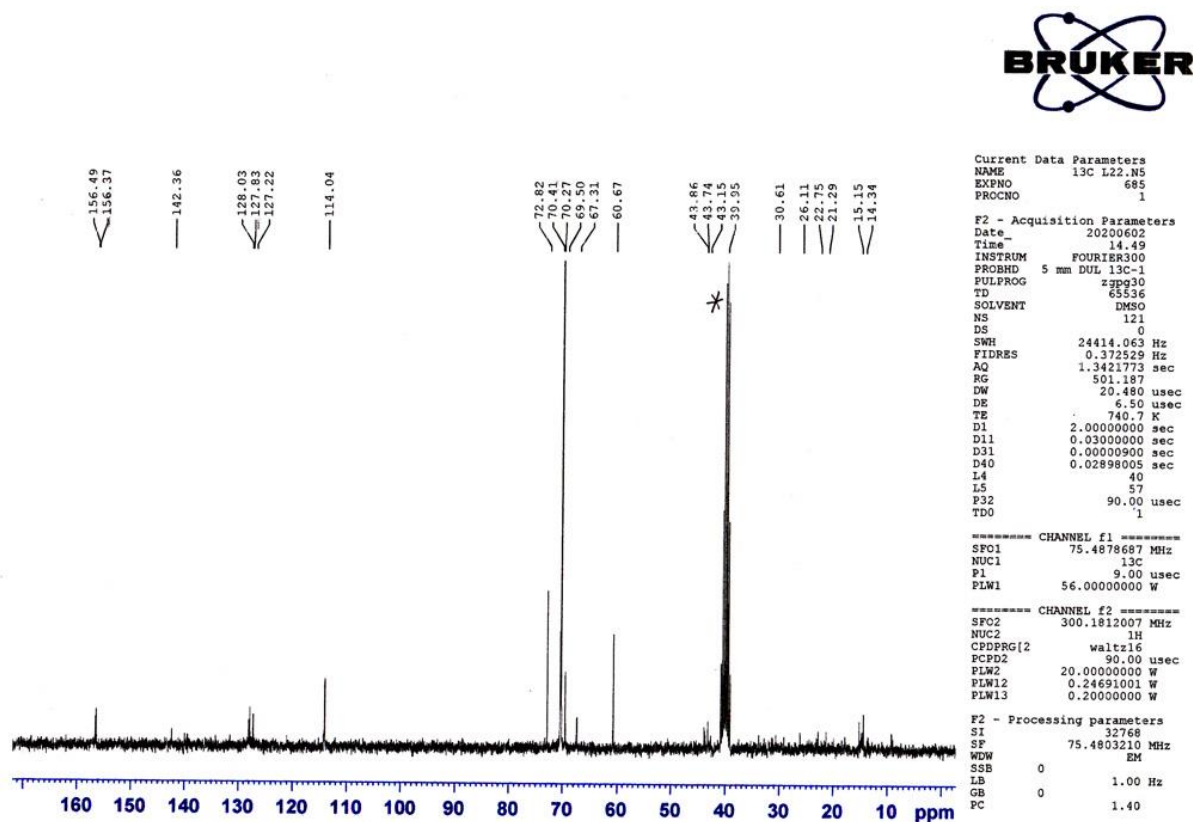
Alkilimidazolinin ONF ilə kompozisiyasının İQ spektrində aşağıdakı udulma zolaqları mövcuddur: paraəvəzolonmuş benzol həlqəsi (831 sm⁻¹); C–O əlaqəsi (1098 sm⁻¹); C–N və C–O əlaqələrinin valent rəqləri (1186, 1248, 1292 sm⁻¹); CH₃ və CH₂ qruplarının C–H rabitələrinin deformasiya və valent rəqləri (1349, 1456, 2868 sm⁻¹); benzol həlqəsinin C=C qrupunun C=C rabitəsi (1510, 1580, 1609 sm⁻¹); N–H rabitəsinin deformasiya rəqsi (1609 sm⁻¹); OH və NH qruplarının O–H və N–H əlaqələrinin valent rəqləri (3489 sm⁻¹).

Eyni zamanda alkilimidazolinin ONF ilə kompozisiyasının ¹H NMR və ¹³C NMR spektrləri çəkilmişdir (şəkil 3, 4).



Şəkil 3. Alkilimidazolinin ONF ilə kompozisiyasının ¹H NMR spektri

^1H NMR spektrində imidazolin birləşməsinə məxsus siqnalları aşağıdakı ardıcılıqla göstərmək olar: $\delta = 0.60\text{--}0.87$ ppm (CH_3), $\delta = 1.12\text{--}1.75$ ppm (CH_2), $\delta = 3.72, 4.04$ ppm (OCH_2), $\delta = 4.57$ ppm (OH), $\delta = 6.82\text{--}7.20$ ppm (CH, Ar).



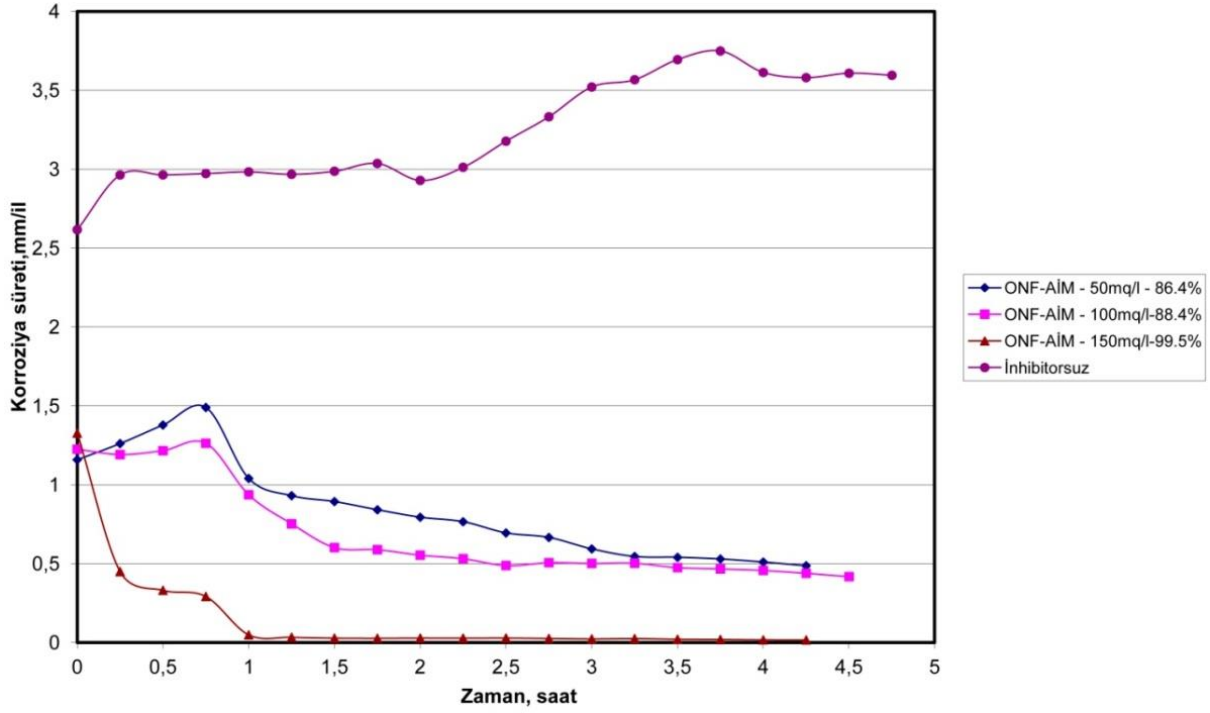
Şəkil 4. Alkilimidazolinin ONF ilə kompozisiyasının ^{13}C NMR spektri

^{13}C NMR spektrində imidazolin birləşməsinə məxsus siqnalları aşağıdakı ardıcılıqla göstərmək olar: $\delta = 14.34, 15.15$ ppm (CH_3), $\delta = 21.29, 22.75, 26.11, 30.61$ ppm (CH_2), $\delta = 60.67, 70.27$ ppm (OCH_2), $\delta = 114.04, 127.22, 127.83, 128.03$ ppm (C, Ar), $\delta = 156.49$ ppm (C-O).

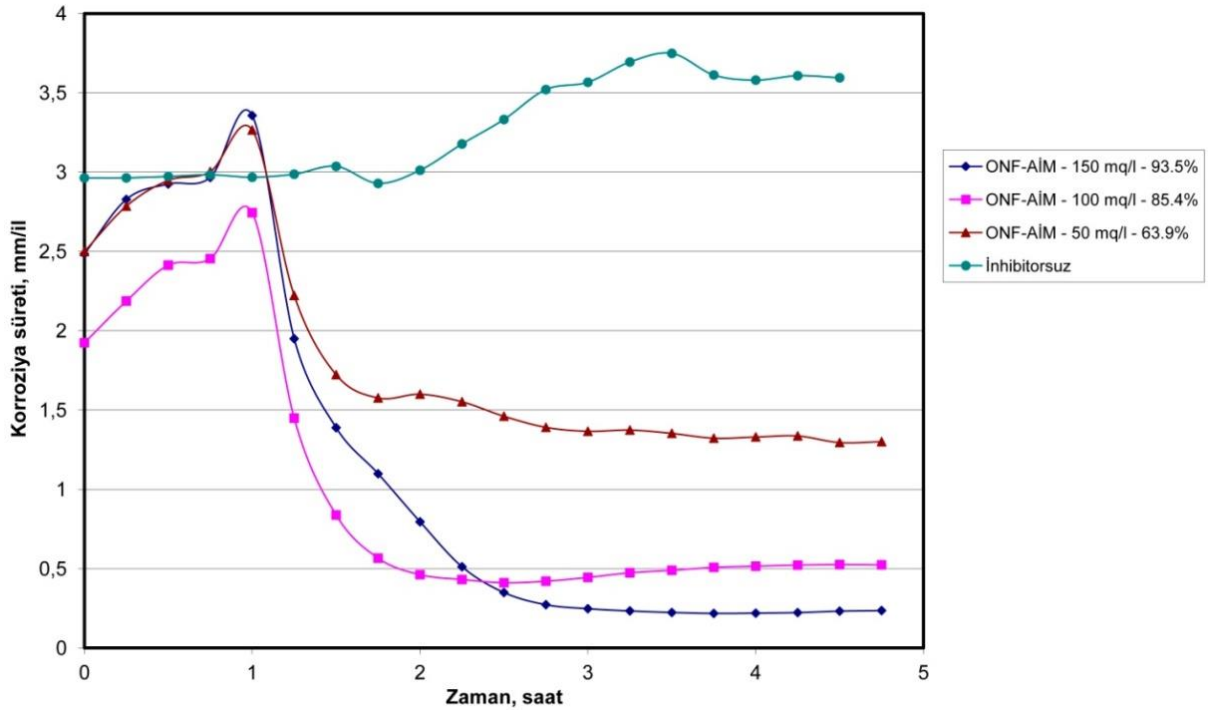
Nəticələrin müzakirəsi

Fiziki-kimyəvi göstəriciləri və kimyəvi quruluşları tədqiq etdikdən sonra bu birləşmələrin CO_2 mühitində korroziyadan mühafizə inhibitoru kimi xassələri öyrənilmişdir.

CO_2 mühitində tədqiqatlar ACM proqramı üzrə ACM GILL AC potensiometrinə aparılmışdır. Bu proqram alınmış nəticələrin müxtəlif asılılıqlardan, o cümlədən korroziya sürətinin zamandan asılılığını qrafik şəklində təqdim edir. İlk öncə NaCl -in suda 1%-li məhlulu hazırlanmış və bu məhlul 9 bar təzyiq altında CO_2 ilə doydurulmuşduq. Qazın sistemə verilməsi təcrübənin sonuna qədər davam etdirilmişdir. Elektrodların inhibitorsuz və kompozisiyalar ilə 50°C temperaturda 5 saat müddətində korroziya sürətləri təyin edilmişdir. Tədqiq olunan birləşmələrin mühafizə xassələri 50, 100 və 150 mq/l qatılıqda öyrənilmişdir. Sintez olunmuş alkylimidazolinin ONF ilə 5:95; 10:90 kütlə nisbətlərində alınmış kompozisiyalarının mühafizəsi nəticələri şəkil 5 və 6-da verilmişdir.



Şəkil 5. Alkilimidazolinin ONF ilə 5:95 kütlə nisbətində alınmış kompozisiyasının CO₂ mühitində korroziya sürətinin zamandan asılılığı



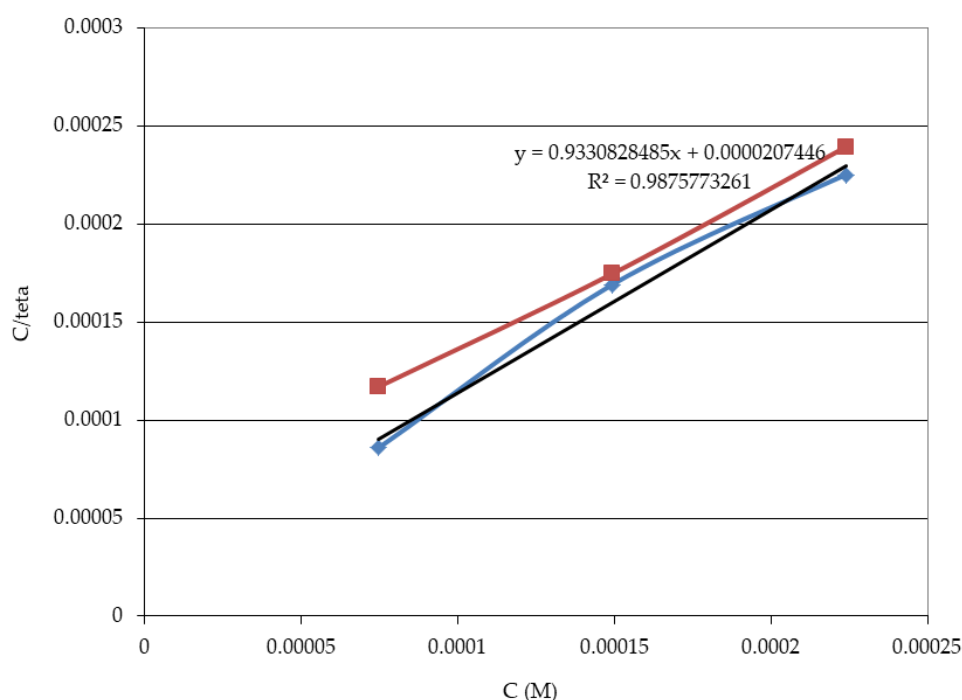
Şəkil 6. Alkilimidazolinin ONF ilə 10:90 kütlə nisbətində alınmış kompozisiyasının CO₂ mühitində korroziya sürətinin zamandan asılılığı

Eyni zamanda, tədqiq olunan imidazolin duzlarının qatılıqdan asılı olaraq CO₂ mühitində səthi-örtülmə əmsalları, adsorbsiya sabiti və Gibbs enerjiləri hesablanmışdır [12, 13]. Alınmış nəticələr cədvəl 2-də göstərilmişdir.

Cədvəl 2. Alkilimidazolin ilə ONF kompozisiyalarının CO₂ mühitində hesablanmış nəticələri

Sintez olunmuş reagent	Qatılıq, C, (mq/l)	Korroziya sürəti, q, mm/il	Səthi örtülmə əmsali, θ	Adsorbsiya sabiti, K, M ⁻¹ ·10 ⁴	Mühafizə Effekti Z, %	Gibbs enerjisi, ΔG ⁰ _{ads} kC/mol ⁻¹
İnhibitorsuz	–	3,59	–	–	–	–
Alkilimidazolinin ONF ilə kompozisiyası (5:95 kütlə nisbətində)	50	0.47	0.87	8.8	86.9	-38
	100	0.42	0.88	5.1	88.3	-37
	150	0.02	0.99	79.0	99.4	-44
Alkilimidazolinin ONF ilə kompozisiyası (10:90 kütlə nisbətində)	50	1.3	0.64	2.3	63.8	-35
	100	0.52	0.86	3.8	85.5	-38.5
	150	0.23	0.94	6.7	93.6	-37

Sintez olunmuş alkilimidazolin ilə ONF kompozisiyalarının CO₂ mühitində korroziya-dan mühafizə mexanizmi Lengmyür izoterminə əsasən tədqiq olunmuşdur (şəkil 7).

**Şəkil 7.** Alkilimidazolin ilə ONF kompozisiyalarının Lengmyür izotermi

Aparılmış tədqiqatlar nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, alkilimidazolin ilə ONF kompozisiyaları 50-150 mq/l qatılıqlarda metal səthini korroziyadan 93.5-99.5% mühafizə edirlər. Bu birləşmələrin Gibbs enerjilərinin -35 kC-dan aşağı olması onların səthlə kimyəvi adsorbsiya hesabına davamlı örtük əmələ gətirməsini göstərir.

Beləliklə, laboratoriya təcrübələri nəticəsində müəyyən olundu ki, CO₂ ilə doydurulmuş turş mühitlərdə tədqiq olunan alkilimidazolin ilə ONF kompozisiyaları yüksək inhibitorluq xassələri göstərilər və bu birləşmələrin sənaye inhibitorları kimi sınaq tədqiqatlarının aparılması tövsiyyə oluna bilər.

ƏDƏBİYYAT SİYAHISI

1. Аббасов В.М., Мамедбейли Э.Г., Мурсалов Н.И. и др. Синтез неорганических комплексов производных имидазолина на основе синтетических нефтяных кислот и их кинетическое действие на сероводородную коррозию. Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья, 2018. № 2, с. 39-43.
2. S. Santhana Prabha, R. Joseph Rathish, R. Dorothy, G.Brindha, M.Pandiarajan, Abdulameed Al-Hashem and S.Rajendran. Corrosion problems in petroleum industry and their solution. Eur. Chem. Bull., 2014, 3(3), 300-307.

3. Abbasov V.M., Aliyeva L.I., Jabrailzadeh Sh.Z., Mursalov N.I., Efendiyeva L.M. Synthesis and investigation of properties of N,O-containing heterocyclic compounds. 13-th Ibn Sina International Conference on Pure and Applied Heterocyclic Chemistry "Heterocyclic Chemistry for Sustainable Future ". Hurgada, Egypt, 14-17 February 2015. p. 250.
4. Alieva K.M., Akmatova J.T., Frolova L.V. The synergism of IFHANGAS inhibitor and deemulsifiers action on the steel corrosion and the oil separation from water. Journal of Qafqaz University, 2000, Vol. 3, No. 1, p 149-154
5. Osokogwu U., Oghenekaro E. International. Evaluation of corrosion inhibitors effectiveness in oilfield production operations. Journal of Scientific and Technology Research. 2012, Vol. 1, Issue 4, p. 19-23.
6. Abbasov V.M., Synthesis of imidazoline derivatives on the basis of triethylenetetramine and naphthenic acids and research of imidazoline derivatives as corrosion inhibitor / V.M.Abbasov, N.I.Mursalov, A.A.Guliyev [et al.] // International Journal of Engineering and Innovative Technology, - 2015. - v.5, - p.21-23.
7. M.A.Quarishi, S.Khan. Tiadiazoles-A potential class of heterocyclic inhibitors for prevention of mild steel corrosion in hydrochloric acid solution. Indian Journal of Chemical Technology, Vol 12, September 2005, p. 576-581.
8. Ch.G. Rasulov, Z.Z. Aghamaliyev, I.A. Alakbarova, F.I. Gasimova. Impact reactions of para-cresol with 1(3)-methylcyclohexanes in a continuously operating pilot device. Processes of petrochemistry and oil-refining, 2020, Vol. 21, No. 2. pp. 208-215.
9. R. S. Abdel Hameed, Abd-Alhakeem H. Abu-Nawwas and H. A. Shehata. Nano-composite as corrosion inhibitors for steel alloys in different corrosive media Adv. Appl. Sci. Res., 2013, 4(3):126-129.
10. Chen Guo-hao and Zhao Jing-mao. Corrosion Inhibition of Imidazoline Derivates with Benzene Rings on Mild Steel in CO₂-Saturated Brine Solution. Chem. Res. Chinese Universities 2012, 28(4), 691-695.
11. Агамалиев З.З., Аббасов В.М., Расулов Ч.К., Назаров И.Г., Рзаева Н.Ш., Нагиева М.В. Синтез пространственно-затрудненных метилциклоалкилфенолов и некоторые особенности реакции аминометилирования их аминоэтилнонимидазолином. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2019. Т. 62. Вып. 2. С.17-24.
12. J Buchweishaija. Corrosion inhibition of carbon steel by an amine- fatty acid in acidic solution.Tanz. J. Sci. Vol.29 (1) 2003, p. 99-108.
13. Мурсалов Н.И., Махмудова Л.А. Исследование имидазолиновых соединений как компонентов ингибиторов коррозии в среде CO₂. Коррозия: материалы, защита, 2018. №10, с.18-21.

UOT 547.722 : 543.341

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF Zn, Cu and Ni-CONTAINING PHOSPHONATES

G.E.ALLAHVERDIYEVA

Baku State University,
AZ-1148, Baku, Z.Khalilov, 23 st.
gulnar.allahverdiyeva@mail.ru

ABSTRACT

Metalcontaining phosphonates are convenient synthones for bioactive compounds were obtained by treatment of three ethyl ester of phosphonoacetic, phosphonopropionic acids and phosphonitrileofacetic acid with salts of zinc, copper and nickel. The nucleophilic property of the phosphoryl group in reactions with metal salts, as well as in the self-condensation of phosphonoacetic acid esters with the formation of metal-containing phosphonates and phosphonoacetic anhydrides, was shown. It was determined that the direction of the reaction of metal salts of Zn, Cu, Ni with phosphonoacetic and propionic acid triethyl ether depends on the ratios of the taken components, reaction temperature and time. The zinc-containing phosphonitrile which is easily stretched into thin filaments in hot form was obtained by the reaction of phosphonoacetic acid with zinc acetate and can be used in the synthesis of synthetic copolymers with a nitrile and phosphoryl group, as well as the polymer chain with zinc in it.

Keywords: phosphonate, phosphonacetate, bromopropionate, carbonyl group, triethylphosphate

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ Zn, Cu и Ni- СОДЕРЖАЩИХ ФОСФОНАТОВ

РЕЗЮМЕ

При обработке триэтилового эфира фосфонуксусной, фосфонпропионовой, фосфонитрила уксусной кислоты с солями цинка, меди, никеля получены металлосодержащие фосфонаты, которые являются удобными синтонами биоактивных веществ. Показано нуклеофильное свойство фосфорильной группы в реакциях с солями металлов, а также в реакциях самоконденсации эфиров фосфонуксусной кислоты с образованием металлосодержащих фосфонатов и ангидридов фосфонуксусной кислоты. Установлено, что направление реакции солей металлов Zn, Cu, Ni с триэтиловым эфиром фосфонуксусной и пропионовых кислот зависит от соотношений взятых компонентов, температуры проведения реакции и времени. Реакцией нитрила фосфонуксусной кислоты с ацетатом цинка получили цинк содержащий фосфонитрил, который в горячем виде легко вытягивается в тонкие нити, которые может быть использован в синтезе синтетических сополимеров с нитрильной и фосфорильной группой, а также содержанием цинка в полимерной цепи.

Ключевые слова: фосфонат, фосфонацетат, бромпропионат, карбонильная группа, третиelfосфат.

Zn, Cu və Ni- SAXLAYAN FOSFONATLALARIN SİNTEZİ VƏ TƏDQİQİ

XÜLASƏ

Fosfonsirkə, fosfonpropion turşusunun trietil efirlərini, sirkə turşusunun fosfonitrilini sink, mis və nikel duzları ilə işlədikdə bioloji aktiv sinton rolunu oynayan metalsaxlayan fosfonatlar alınmışdır. Metalların duzları, eləcə də fosfonsirkə turşusunun efillərinin öz-öxünü kondensləşmə reaksiyalarında fosforil qruplarının nukleofil xassə göstərməsi müəyyən edilmişdir. Təyin edilmişdir ki, reaksiyanın temperaturdan, vaxtından, götürülən komponentlərin nisbətindən asılı olaraq Zn, Cu, Ni duzlarının fosfonsirkə və propion turşusunun trietil efirlərinin alınması reaksiyanın bu istiqamətdə getməsinə səbəb olur. Fosfonsirkə turşusunun nitrili və sinkasetatla təsirdən sinksaxlayan fosfonitril alınır və yuxarı temperaturdan azıq lif şəkilində çəkilir. Bu tip birləşmələr sink, fosfor və nitril saxlayan sopolimerlərin sintezində istifadə oluna bilərlər.

Açar sözlər: fosfonat, fosfonasetat, bromopropionat, karbonil qrupu, tritilfosfat.

INTRODUCTION

For the purpose of searching of biologically active compounds with metals and phosphonate fragments in molecules, the investigations on synthesis Zn(II), Cu(II) and Ni(II)- containing

phosphonates by the reaction of α -phosphorylated carbonyl compound with the salts of specified metals have been carried out.

α -Phosphorylated carbonyl compounds are phosphorous structural analogues of β -dicarbonyl compounds, which in contain are present two electrophilic centers in thephosphorous atoms and carbonyl carbon. Another wordphosphoryl group in esters of phosphorous and phosphonic acids are demonstrate electrodonor properties, that allow to applay phosphates as extragents of metals and synthons for obtaining of bioactive compounds [1-4].

In present work we presented the investigation of reaction of Zn, Cu and Ni salts with phosphonacetates in varions conditions.

EXPERIMENTAL

NMR spectras were obtained on Brucker AV-300 (300 ^1H and 75 ^{13}C MHz) spectrometer. Melting points were determined by ICP OES 2100DV.

Interaction of threethyl ester of phosphonoacetic acid with zinc acetate in 1:1 ratio. 1.7 g (0.011 mol) of zinc acetate was added to 2 g (0.009 mol) three ethyl ester of phosponoacetic acid and stirrerred at 110-120 $^{\circ}\text{C}$ for 3-4 hours until full solving of salt by forming homogenous mass. Reaction mass cooled to room temperature, mass crystallized. Recrystallized from hexane-ethylacetate mixture (1:3).

Etoxy [(2-etoxy-2-oxoethylphosphoryl)oxy]zincchloride (2a). Yield 2.9 q (77%), t.p.70 $^{\circ}\text{C}$. NMR ^1H specters (DMSO- d_6) δ m. d. (J, Hs): 1.15 m (6H, 2CH₃), 1.82 s (3H, CH₃-C=O), 3.07 d (2H, P-CH₂, $^2J_{\text{HP}}$ 21.9), 4.01 m (4H, 2OCH₂). NMR ^{13}C δ , m. d. (J, Hs): 14.35 s (CH₃), 16.51 d (CH₃), 22.06 s (CH₃CO), 34.19 d (P-CH₂, $^1J_{\text{CP}}$ 132.90), 61.00 s (OCH₂), 62.50 d (CH₂O-P, $^2J_{\text{CP}}$ 24.6; $^3J_{\text{CP}}$ 6.07), 165.58 d (P-C-C=O, $^2J_{\text{CP}}$ 6.8), 177.34 d (CH₃C=O). Found, %: 30.64; H 4.11; P 9.33; Zn 20.93. C₈H₁₅O₇PZn. Calculated, %: C 30.09; H 4.70; P 9.71; Zn 20.37.

Etoxy [(1-etoxy-1-oxopropane-2-yl)phosphoryl)oxy]zincchloride (2b). Analogically from 2.5 g of three ethyl ester of phosphonoacetic acid and 1.7 g zinc acetate. Yield 3.4 q (82%), t. NMR ^1H spectr (DMSO- d_6) δ , m. d. (J, Hs): 1.30 m (9H, 3CH₃), 2.10 s (3H, CH₃-CH₂-O), 3.44 d (2H, P-CH₂, $^2J_{\text{HP}}$ 27), 3.94 d (2H, CH₂OP, $^3J_{\text{HP}}$ 10), 4.26 m (4H, CH₃-CH₂O). NMR ^{13}C δ , m. d. (J, Hs): 8.07 d (CH-CH₃, $^2J_{\text{CP}}$ 28.5), 14.35 s (CH₃), 16.51 d (CH₃-CH₂OP, $^3J_{\text{CP}}$ 15), 22.11 s (CH₃-C=O), 37.41 d (P-CH, $^1J_{\text{CP}}$ 247), 61.48 d (OCH₂), 61.61 d (CH₂O-P, $^2J_{\text{CP}}$ 20.25; $^3J_{\text{CP}}$ 6.07), 171.58 d (CH-C=O, $^2J_{\text{CP}}$ 22.5), 173.2 d (CH₃-CH₂O). Found, %: C 32.87; H 4.67; P 9.54; Zn 19.74. C₉H₁₇O₇PZn. Calculated, %: C 32.43; H 5.01; P 9.30; Zn 19.51.

Unsolved part **bis[etoxy(2-etoxy-2-oxethyl)phosphoryloxy]zinc (3).** Yield 1.18 r (32%), t. п. л. 108-110 $^{\circ}\text{C}$. NMR ^1H (DMSO- d_6) δ , m. d. (J, Hs): 1.17 m (12H, 4CH₃), 2.84 d (4H, 2P-CH₂, $^2J_{\text{HP}}$ 21.6), 3.96 m (4H, 2CH₂O), 4.06 m (4H, 2OCH₂). NMR ^{13}C δ , m. d. (J, Hs): 14.34 s (CH₃-CH₂O), 15.59 d (CH₃-CH₂OP, $^3J_{\text{CP}}$ 15), 37.69 d (P-CH₂, $^1J_{\text{CP}}$ 337.5), 61.68 m (OCH₂-CH₃), 169.16 d (CH₂-C=O, $^2J_{\text{CP}}$ 22.5). Found, %: C 31.43; H 5.76; P 13.78; Zn 14.42 C₁₂H₂₄P₂O₁₀Zn Calculated, %: C 31.64; H 5.27; P 13.62; Zn 14.28.

The interaction of three ethyl prospHITE with α -bromethylpropionate (5). 3.3 q of α -bromethylpropionate was added to the suspense of 2 q zinc acetate in 3 q threethylphosphite. The mixture heated moderately until forming homogenions mass (110 $^{\circ}\text{C}$, 2 houre). Mixture cooled, treated by aqueous acetone, and residue was compound 5. Yield 6.05 q (72%), т. п. л. 200

$^{\circ}\text{C}$. NMR ^1H (DMSO- d_6) δ , м.д. (JHs): 1.13-1.15 м (12H, 4CH₃), 2.83 м (2H, 2P-CH, $^2J_{\text{HP}}$ 5.7), 3.86 м (4H, 2OCH₂). NMR ^{13}C δ , м.д. (J, Γ_{H}): 8.25 (CH₃), 14.34 (CH₃), 16.48 (CH₃), 37.77 (CH₃-CH-P, $^1J_{\text{CP}}$ 247), 60.82 (OCH₂), 170.99 (P-CH-C=O, $^2J_{\text{CP}}$ 0). Found, %: C 23.98; H 3.96; P 12.83; Zn 26.79 C₁₀H₁₈P₂O₁₀Zn Calculated, %: C 24.48; H 3.67; P 12.65; Zn 26.53

Anhydride of tetra ethyl ester of phosphonoacetic acid (6). Mixture of 3 q (0.02 mol) of threethylphosphonacetate, 2.4 q K₂CO₃ and 40 ml DMSO was stirred at 40-50 $^{\circ}\text{C}$ for 2-3 hours and 70-80 $^{\circ}\text{C}$ for 40-50 $^{\circ}\text{C}$. Cooled, treated with water, extracted with ether (3x50) and dried. After removing of ether the solid mass was formed. Crystals separated and crystallized from ethyl acetate, and synthesized anhydride 6. Yield 2.5 r (56%), т.пл. 98 $^{\circ}\text{C}$. NMR ^1H (DMSO- d_6), δ , м.д. (JHs): 1.17 т (6H, 2CH₃), 1.22 т (6H, 2CH₃), 2.85 д (4H, 2CH₂-P, $^2J_{\text{HP}}$ 22), 3.95 м (4H, 2CH₂O, $^3J_{\text{HH}}$ 7.5), 4.06 м (4H, 2CH₂O, $^3J_{\text{HH}}$ 6.9). ЯМР ^{13}C δ , м.д. (J, Γ_{H}): 14.41 (CH₃), 16.65 (CH₃), 36.04 (PCH₂, $^1J_{\text{CP}}$ 131), 60.83 (COOCH₂), 61.60 (OCH₂, $^2J_{\text{CP}}$ 6), 167.31 (COO, $^2J_{\text{CP}}$ 6.3). Found, %: C 38.21; H 6.76; P 16.26. C₁₂H₂₄P₂O₉ Calculated, %: C 38.50; H 6.42; P 16.04.

Acetoxy[etoxy (2-etoxy-2-oxoethyl)phosphoryl] oxylcopper (7). Dark coloured glass crystals of compound 7, that soluble in acetone were obtained by the reaction of 2 q (9 mmol) of phosphonate and 3.8 q (1.2 mmol) of copper acetate in conditions shown above at 150-160 $^{\circ}\text{C}$ for 2 hours. Yield 3.2 q (83%), т.пл. 86-88 $^{\circ}\text{C}$. NMR ^1H (DMSO- d_6) δ , м.д. (J, Hs): 1.08 т (3H, CH₃), 1.28 т (3H, CH₃), 2.0 s (3H, CH₃CO), 2.92 d (2H, PCH₂, $^1J_{\text{HP}}$ 15), 3.92 м (4H, 2OCH₂). NMR ^{13}C δ , м.д. (J, Hs): 8.52 (CH₃), 14.34 (CH₃), 16.48 (CH₃), 37.77 (P-CH₂). Found, %: C 30.43; H 4.37; P 9.65; Cu 19.99 C₈H₁₅PO₇Cu Calculated, %: C 30.28; H 4.73; P 9.78; Cu 19.87.

Acetoxy[etoxy(2-etoxy-2-oxoethyl)phosphoryl]oxy]nickel (8). Dark coloured glass crystals of compound 8, that soluble in acetone, were obtained by the reaction of 2 q (9 mmol) phosphonate and 3.7 q (1.2 mmol) of nickel acetate in conditions above at 180-190 $^{\circ}\text{C}$ for 2 hours. Yield 3.6 q (88%), т.пл. 132-134 $^{\circ}\text{C}$. NMR ^1H (DMSO- d_6) δ , м.д.: 1.06 т (3H, CH₃), 1.38 т (3H, CH₃), 2.4 s (3H, CH₃CO), 2.84 d (2H, PCH₂), 3.97 м (4H, 2OCH₂). Found, %: C 30.13; H 4.97; P 9.35; Ni 19.99 C₈H₁₅PO₇Cu Calculated, %: C 30.77; H 4.80; P 9.93; Ni 18.58.

Bis[cyanomethyl(etoxy)phosphoryl]oxy]zinc (9). Compound 7 was synthesized by the reaction of 1.5 q (8 mmol) of diethylcyanomethylphosphonate and 1.15 q (8 mmol) ZnCl₂ in conditions above and at temperature 90-100 $^{\circ}\text{C}$. Yield 1.8 q (68%), т.пл. 108-109 $^{\circ}\text{C}$. NMR ^1H (DMSO- d_6) δ , м.д. (J Hs): 1.21 т (6H, 2CH₃, $^3J_{\text{HH}}$ 6.9), 3.2 d (4H, 2PCH₂, $^2J_{\text{HP}}$ 21.2), 4.02 м (4H, 2OCH₂, $^3J_{\text{HH}}$ 7.2). NMR ^{13}C δ , м.д. (J, Hs): 16.18 т (CH₃CH₂OP), 19.68 s (CH₂), 60.89 d (CH₃CH₂OP, $^2J_{\text{CP}}$ 19.5), 113.74 d (CN, $^2J_{\text{CP}}$ 28.5). Found, %: C 27.21; H 4.07; N 7.56; P 17.23; Zn 20.11 C₈H₁₄N₂P₂O₆Zn Calculated, %: C 26.59; H 3.88; N 7.75; P 17.17; Zn 18.00.

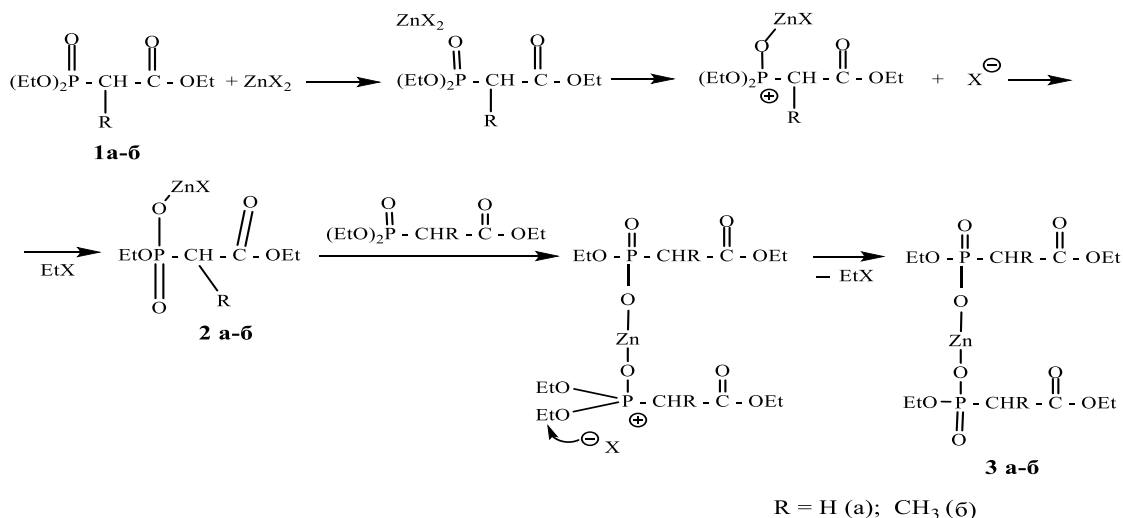
RESULT and DISCUSSION

It was established, that at room temperature phosphonates form molecular compounds with salts of indicated metals as result of the coordination of phosphoryl group with metalions, which are stable in room temperature [5].

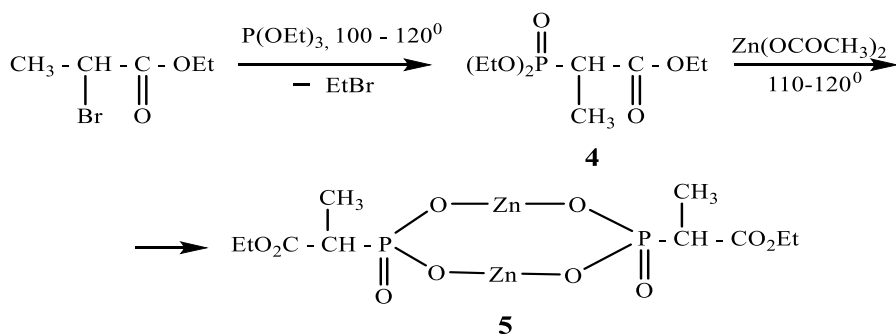
But, at 110-120 $^{\circ}\text{C}$ temperature occurs nucleophilic substitution in metal atoms with the participation of phosphoryl group by forming of metalcontaining phosphonacetates.

Structure of synthesized compounds depends on ratio of components (phosphonacetate-metalsalts), experiment temperature and reaction time. So, by interaction of three ethyl phosphonacetate with zinc salts in component ration 1:1 and reaction temperature 110-125 $^{\circ}\text{C}$

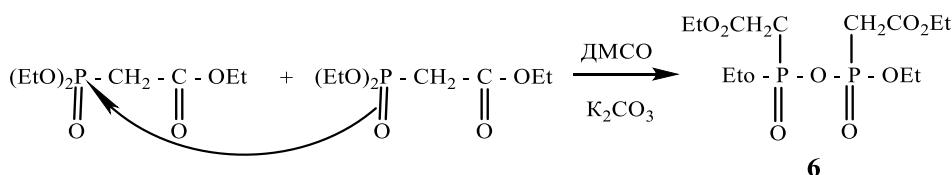
(1 hour), mono- (2) and disubstitution (3) products on zinc atom were formed, according to below given scheme.



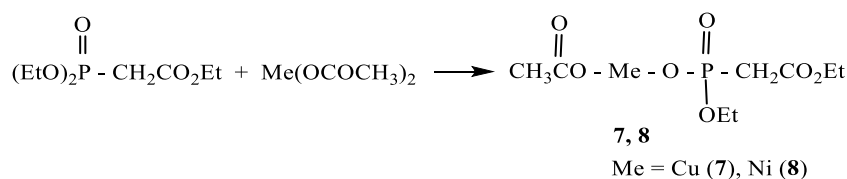
In 1:2 ration of phosphonacetate – zinc salt at temperature 130-140 °C (4 hours) observed the formatoin of zinc – containing phosphonate, which two zinc ions coordinates with four oxygens of two phosphonic groups by forming of eight membered cycle, according to given scheme:



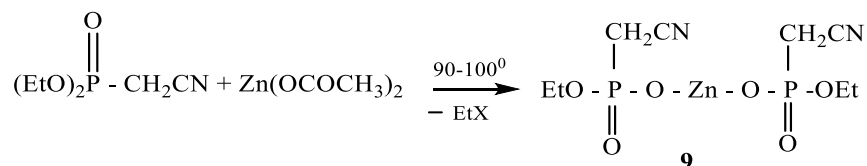
It was established that, identical reaction proceeds by phosphorylic oxygen in phosphonacetates in the presence of K_2CO_3 in DMSO, by forming of phosphonacetate anhydride.



We must be noted that reaction of phosphonacetate with copper and nickel acetates undergo at 150-160 °C (2 hours) and 180-190 °C (2 hours) respectively by forming of nickel and copper phosphonates, which are industrially important and allow to find new application areas.



For the purpose of searching of new functionally substituted phosphonates in reactions with metal salts, there was carried out the reaction of phosphononitrile of acetic acid with zinc acetate, that proceeds in more moderate conditions (90-100 °C), by forming homogenous mass, which is well-soluble in all organic solvents and provides zinc-containing phosphononitrile, that in high heat is easily stretching in fine thread and can be useful in synthesis of organic copolymers with nitrile and phosphoryl group and zinc in polymerchain



Thus, the studied reactions based on phosphonoacetic, phosphonpropionic and phosphononitrile acetic acid triethyl esters with metal salts make it possible to obtain metal-containing phosphonates. The nucleophilic property of the phosphoryl group was shown in reactions with metal salts, as well as in the self-condensation of phosphonoacetic acid esters.

REFERENCE

1. *Transition Metal Chemistry: New Reseach*. Ed.B.Varga, L.Kis. Hauppauga: Nova Sciense Publishers, p.101, 2008.
2. M.G. Babaskina, D.A.Safina, M.Srebro, P.Kubisika, M.P.Mitoraj, M.Bolte, Y.Garcia.
3. *Crucial influence of the intramolecular hydrogen bond on the coordination mode of RC(S)NHP(S)(O/Pr) in homoleptic complexes*, Eur. J. Inorg. Chem., No 4. p. 545, 2013.
4. I.Yu.Strobykina, M.G.Belenon, M.N.Semenova, V.V.Semenov, V.M.Babaev, V.E.Kataev, I.Kh.Rizvanov, V.F.Mironov. *Triphenylphosphonium cations of the diterpenoid isosteviol: Synthesis and antimitotic activity in sea urchin embryo model*, J. Nat. Prod., Vol.78, p. 1300, 2015, doi. 10.1021/acs.jnatprod.5b00124
5. *National Committee for Clinical Laboratory Standards, Methods for dilution antimicrobial susceptibility. Tests for bacteria that grow aerobically*. Approved standard, M7-A5, NCCLS, Wayne, Pa., USA, 2000.
6. Г.Г.Ибрагимова, В.М.Исмаилов, И.А.Мамедов, Н.Д.Садыхова, Н.Н.Юсубова, В.В. Москва. *Конформационные характеристики фосфонацетатов и их производных*.
7. Вестник Бакгосуниверситета, серия естест. наук, № 2, с. 34, 2014

РЕЦЕНЗИЯ

по статье Аллахвердиевой Г.Э. «Синтез и исследование
Zn, Cu и Ni-содержащих фосфонатов»

Представленная статья посвящена поиску биологически активных соединений содержащих молекулы металлов в фосфонатные фрагменты.

С этой целью автором были синтезированы Zn, Cu и Ni-содержащие фосфонаты реакцией α -фосфорилированных соединений с солями указанных металлов.

Показано, что на образование металлосодержащих фосфонатов влияет нуклеофильное свойство фосфорильной группы. Изучены реакции солей Zn, Cu и Ni с фосфонатетами, показано влияние соотношения взятых компонентов, температуры и времени проведения реакции на структуру металлосодержащих фосфонатов.

Приведенные данные реакции фосфонитрила уксусной кислоты с ацетатом цинка показывают, что образовавшийся фосфонитрил в горячем виде легко вытягивается в тонкие нити и может быть полезным в синтезе синтетических сополимеров с нитрильной и фосфорильной групп, а также содержанием цинка в полимерной цепи.

Представленная статья «Синтез и исследование Zn, Cu и Ni-содержащих фосфонатов» может быть представлена к опубликованию.

Научный руководитель



проф. Исмаилов В.М.

UOT: 581.1

PROTECTIVE ABILITIES OF NA-ASCORBATE UNDER DAMAGE OF PHOTOSYSTEM II GENERATED BY HEAVY METALS

JEYHUNA JAFAROVA

Institute of Botany, Azerbaijan National Academy of Sciences,

Badamdar 40, Baku, AZ1004, Azerbaijan,

j.jafarova@yahoo.com

ABSTRACT

The state of chlorophyll forms and other pigments in photosystem II in leaves of wheat seedling (*Triticum aestivum* L.), treated by heavy metals were conducted. Zn and Ni salt present in toxic concentrations (10^{-3} M) in growing medium lead to significant changes of Chl *a* and *b* and carotenoids; their amount and ratio.

Analysis of the absorption spectrum has revealed that quantitative changes to composed up to 50-52% relative to control. The millisecond delayed fluorescence chlorophyll-*a* kinetics has indicated significant changes in the electron transport chain of photosynthesis as on donor and acceptor sides of PS II. These changes have correlated with the time of action of metals. Stress put off by seedlings in the case of Na-ascorbate (conc. $4 \cdot 10^{-4}$ M) introduction to system in two variants: simultaneous action (Na-asc+metal) and successive action (Na-asc→metal) are shown to assist to weakening of toxic action of heavy metals.

Na-ascorbate being a strong antioxidant probably leads to free radical quenching, which is being reactive molecules, induced by cell damage under action of heavy metals.

Key Words: heavy metal, photosystem II, fluorescence, reactive oxygen species, Na-ascorbate.

AĞIR METALLARLA GENERASIYA OLUNAN STRESS DƏFSII-NİN ZƏDƏLƏNMƏSİ ZAMANI NA-ASKORBA TİNPROTEKTOR XÜSUSİYYƏTİ

XÜLASƏ

Ağır metalların təsirinə məruz qalan buğda (*Triticum aestivum* L.) bitkisinin yarpaqlarında FS II-nin digər pigmentlərinin və xlorofilin formalarının vəziyyəti tədqiq edilmişdir. Cücərtilərin Zn^{2+} və Ni^{2+} duzlarının toksiki konsentrasiyalarının (10^{-3} M) mühitində saxlanması xlorofil *a*, *b* və karotinoidlərin formalarının dəyişməsi, eləcə də onların miqdarında və nisbətlərində əhəmiyyətli dəyişikliklərə gətirib çıxarmışdır. Udalma spektrlərinin analizi göstərmişdir ki, kəmiyyət dəyişməsi kontrola nisbətən 50-52% qədər təşkil edir. Xlorofil *a*-nın millisaniyə gecikmiş flüoressensiyasının kinetikasi FS II-nin həm donör, həm də akseptor tərəflərində fotosintezin elektron nəqliyyat zəncirinin aktivliyinin dəyişməsinə göstərir. Bu dəyişikliklər metalların həll olunma müddətinin təsiriylə əlaqədardır. Na-askorbatın ($4 \cdot 10^{-4}$ M) iki variantda sistemə daxil edilməsi zamanı stress cücərtilər vasitəsilə azaldılır. Eyni anda (Na-ask+metal) və növbəli (Na-ask→metal) daxil edilmə duzların toksiki təsirinin azaldığını göstərir. Na-askorbat güclü antioksidantdır, çox güman ki ağır metalların təsiri altında hüceyrələrin zədələnməsi nəticəsində əmələ gələn reaktiv molekulardan olan sərbəst radikalların sönməsinə gətirib çıxarır.

Açar sözlər: ağır metallar, fotosistem II, pigmentlərin udma spektrləri, flüoressensiya, oksigenin fəal formaları, Na-askorbat.

ПРОТЕКТОРНЫЕ СВОЙСТВА НА-АСКОРБАТА ПРИ ПОВРЕЖДЕНИИ ФОТОСИСТЕМЫ II СТРЕССОМ, ГЕНЕРИРУЕМЫМ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ

РЕЗЮМЕ

Проведены исследования состояния форм хлорофилла, а также других пигментов в фотосистеме II в листьях проростков пшеницы (*Triticum aestivum* L.), подвергнутых действию тяжелых металлов. Присутствие солей Zn и Ni в токсических концентрациях (10^{-3} M) в среде выращивания приводило к существенным изменениям форм хлорофилла *a*, *b* и каротиноидов, их количества и соотношения. Анализ спектров поглощения показал, что количественные изменения составляли до 50-55% относительно контроля. Характер кинетики миллисекундной замедленной флуоресценции хлорофилла *a* указал на изменение активности электрон транспортной цепи фотосинтеза как на донорной, так и на акцепторной сторонах в фотосистеме

II. Эти изменения коррелировали со временем воздействия действующего раствора металлов. Стресс переносимый проростками в случае введения в систему Na-аскорбата (в конц. $4 \cdot 10^{-4} \text{M}$) в двух вариантах: одновременное воздействие (Na-аск+метал) и последовательное воздействие (Na-аск→метал) способствовали сильному ослаблению токсического действия солей. Na-аскорбат, являясь сильным антиоксидантом, вероятно, приводит к тушению свободных радикалов выступающих в качестве реактивных молекул, вызывающих повреждение клетки под действием тяжелых металлов.

Ключевые слова: тяжелые металлы, фотосистема II, спектры поглощения хлорофилла, флуоресценция, реактивные формы кислорода, Na-аскорбат.

INTRODUCTION

The plants undergo unfavorable factors and as a result, the stress reactions, suppressing physiological and photosynthetic functions are observed. As a result of a return reaction to stress, the reactive oxygen species (ROS) are formed [3]. At the present time, a big attention is paid to the elucidation of nature and mechanisms ROS formation, that transfer of SOS signal in living organisms on the level of separate molecules [20, 1, 4]. Equally, with genetically programmed cell death-apoptosis the apoptosis exit that is start-up by ROS, formed mainly in chloroplasts and mitochondria [5,31,26]. In spite of that apoptosis is hard programmed at plant ontogenesis it may be induced by different factors of a medium that affect photosynthesis in all its processes. The ROS formed at stress in chloroplasts during electrons transport that is the main site of their generation leads to the reduction of chloroplast enzymes and thylakoid membrane structure disturbance [10,30]. The most vulnerable link of photosynthetic apparatus is known to be photosystem II and its main manganese complex – $\text{Mn}_4\text{O}_5\text{Ca}$ -cluster [21,25,3]. For the protection of molecules-target in thylakoids and stroma ROS fast scavenging is necessary from the place its generation. It is proposed that oxidative stress is observed by balance disturbance between its generation and removal not there intensive production [12,23,22].

Photosynthetic efficiency is depressed by action on plants' heavy metals (HM). As it is confirmed by many investigators HM join to photosynthetic partways of electron transport on most parts and influenced on its activity [15,19,16]. When electron transport exceeds a normal consumption of metabolism the molecular oxygen is restored to reactive forms inducing oxidative burst. Target for ROS is protein D1 that performed an initial function of charge separation release of reaction center chlorophyll electron [27,2,33].

The signals suppressed by ROS include protective mechanisms in plants. Plants have an effective system of protection against factors caused by oxidative stress. The main role in the elimination of ROS is known to have antioxidative ferments and low molecular substances [24]. Na-ascorbate is an active antioxidant, able to suppress one electron restoration of oxygen in metabolism [28,9]. To take into account great interest in this problem we tried to show Na-ascorbate the ability to withstand ROS accumulation, so protecting a functional activity of PS II.

MATERIAL AND METHODS

Object: The 7-days wheat seedlings (*Triticum aestivum* L.) were grown on water medium in factory state conditions (t 24°C , humidity 80%, illumination $250 \text{W m}^{-2} \text{S}^{-1}$).

Experimental conditions. For creation in plant cells and chloroplasts increased content of ROS, seedlings were situated to solutions, containing toxic concentration of Zn^{2+} and Ni^{2+}

ions (10^{-3}M). As an antioxidant was used natrium salt of ascorbic acid in concentration $4 \cdot 10^{-4}\text{M}$. The investigations were performed in vivo in two variants: in simultaneously incubation of seedlings during 24 h in medium containing Na-asc+Ni, Na-asc+Zn (variant 1) and successive action: 24 h Na-asc→24 h Ni, 24 h Na-asc→24 h Zn (variant 2).

Investigations method: The functional activity of PS II was evaluated on the basis of the induction transition on the kinetic curve of msec delayed fluorescence of Chl a (msec-DF of Chl a) in millisecond range. The measurement was conducted on fluorometer, with phosphor scope such a way that 0.3 ms in time interval of excitation was following by 1.25ms of dark and 0.3 ms registration of the delayed light emission. The pigment conditions were determined spectrophotometer Furry Cary 50 Scan Varian [29,17].

RESULTS

The analysis of the absorption spectrum has revealed that destructive action of oxidative stress at the presence of HM leads to decreasing of absorption of Chl a 680 nm, Chl b 650 nm on 50-52% and Car 450 nm and Car 480 nm on 47-50% relative to control (Fig. 1).

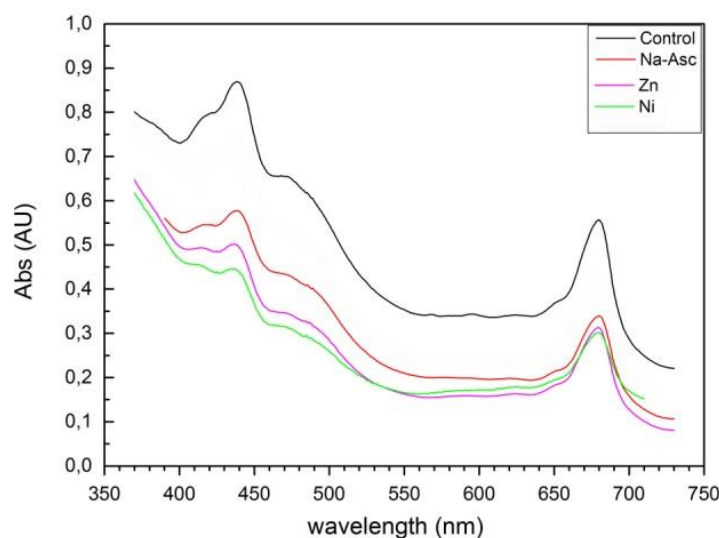


Fig. 1. The dependence of the absorption spectrum of pigments from the action of NiCl_2 and ZnCl_2 (con. 10^{-3}M) during 24 h on wheat seedlings (*Triticum aestivum* L.).

Action of Na-asc at the presence of Ni (variant 1) has stabilized of Chl a 680 nm. Increasing of relation value of Chl a 680/Chl b 650 demonstrate lesser stability of Chl b 650 nm. Na-asc has stabilized a form of Chl b 650 nm at these conditions that explain the decreasing of relation value of Chl a 680/Chl b 650 nm at variant 2. At the condition with Zn^{2+} Na-asc has increased the Chl b 650 to a given stress. The increasing values of relation Car 450/Chl a 680, Car 480/Chl a 680 in both variants as at presence of Ni^{2+} also at presence of Zn^{2+} has evidenced that Na-asc has enhanced stability of carotenoids forms to a given stress. The protective mechanism carotenoids action is known to be an extinguish free radicals, formed under stress or singlet-excited oxygen. The carotenoids subjected to irreversible changes under the action of light are known to fulfil a function of photochemical buffers protecting other compounds from photodestruction [11,8]. It is assumed that carotenoids may be quenchers of chlorophyll compounds triplet states. At these mechanisms of carotenoids quenching, it has received the energy of excited chlorophyll and hinders its interaction with molecular oxygen preventing an oxidative disruption of chlorophyll.

The destruction of photosynthetic pigments induced by heavy metals induced disturbance in the activity of photosystem [7,32]. The analysis induction curves of delayed fluorescence have shown that the activity of PS II and electron transport chain in its bound is suppressed by the action of HM. The fast fluorescence amplitude decreasing (donor side of ETC) takes place due to suppression by HM a reaction of charge separation in RC of PS II with the formation of first radical pair P680 Phe.

The slow fluorescence (acceptor side of ETC) undergoes changes because due to disturbance of electron transfer rate to first quinone acceptor QA. The changes in oxidation-reduction equilibrium at PS II chain lead to stationary fluorescence changes (s.ph) (table 1).

Table 1. In the table the changes of Chla680/Chlb650, Car450/Chla680, Car480/Chla680, Car480/Chla680 independence from action to seedlings during 24 h (ZnCl₂ and NiCl₂) and at presence of ascorbate in 2 variants (see methods) are present.

	Chla680/Chlb650	Car450/Chla680	Car480/Chla680
control	1,51	1,2	1,1
Zn	1,7	1,1	1,02
Ni	1,6	1,02	0,95
Na-asc+Zn	1,4	1,24	1,14
Na-asc+Ni	1,76	1,16	1,00
24 hNa-asc+Zn	1,6	1,3	1,18
24 hNa-asc+Ni	1,45	1,2	1,14

Under action of Zn²⁺ (s.ph) is increased to 1,4 times relatively to control. Simultaneously introduction of Na-asc+Zn effect of Na-asc was not observed and s.ph increased. The successive action of Na-asc→Zn effect of Na-asc is obtained to manifest itself by reduction of s.ph to control level. The action of Ni²⁺ provokes a sharp fall s.ph relatively to control. The effect of Na-asc at this experiment revealed in this experiment in variant Na-asc→Ni as well as in experiment with Zn (Fig. 2).

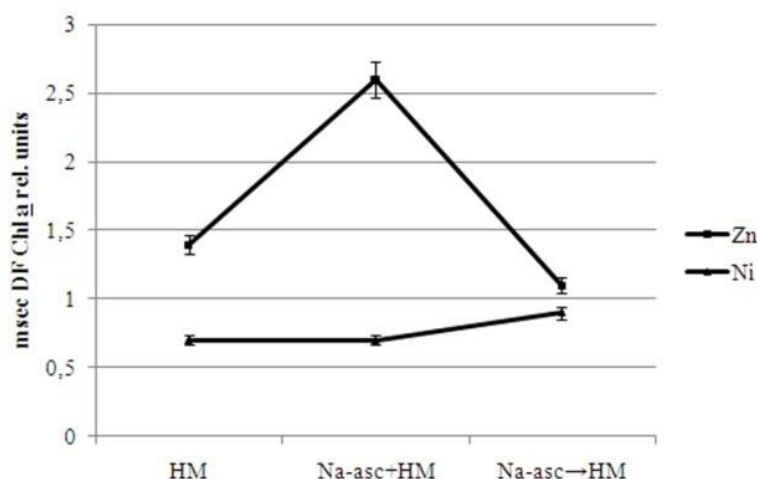


Fig. 2. The dependence of stationary fluorescence of msec DF Chla from treatment of wheat seedlings during 24 h by ZnCl₂ and NiCl₂ at the presence of Na-asc in 2 variants (see methods). The value of control taking up to 1.

In the Fig. 3 it is demonstrated changes of relation fast and slow fluorescence to stationary (f.ph/st; sl.ph/st) under action of HM. The decrease of value f.ph and sl.ph is observed moreover toxic effect of Zn²⁺ has exceed of Ni²⁺ effect nearly to 1.8 times for value of sl.ph/st. Simultaneously introduction to growth medium Na-asc and Zn²⁺ has not weakened at its

toxicity. The protective effect of Na-asc is revealed under successive action $\text{Na-asc} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$. The f.ph/st is restored to 2 times and value sl.ph/st increased to 1.3 times relatively to action of Zn^{2+} .

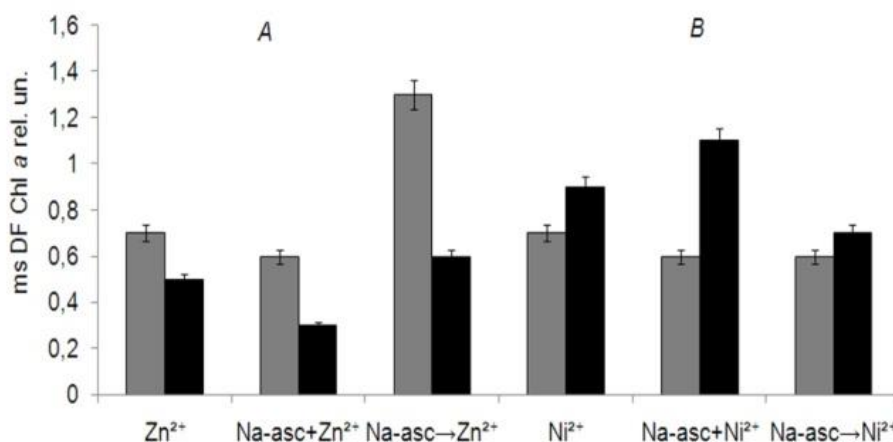


Fig. 3. The dependence of changes fast and slow phases of fluorescence to stationary level (f.ph/st, sl.ph/st) on treatment of wheat seedlings (*Triticum aestivum* L.) at 24 h by ZnCl_2 and NiCl_2 at presence of Na-asc in 2 variants (see methods). The value of control taking up to 1.

The effect of Na-asc manifests itself under simultaneous introduction with Ni to solution in relation only value relation sl.ph/st that exceeded a control variant.

CONCLUSIONS

The toxicity of HM is conditional upon their capacity to inactivate enzymes and other macromolecules connected with SH-groups and blocks prosthetic groups by substitution functionally important metal ions. Initiating of reactive oxygen radicals such as O_2 , H_2O_2 , and $\text{OH}^\bullet$ HM induced cell structure damage [19,7,32]. The source of ROS formation is known to be chloroplasts in photosynthesis processes. ROS leads to disturbance of photochemical reactions in the electron transport chain of PS II. Inactivation of donor side (f.ph) takes place due to the generation of long-lived P680^* and tyrosine (Tyrz^*) radicals that do not restore at the absence of enough electron flow from $\text{Mn}_4\text{O}_5\text{Ca}$ -cluster. Inactivation of acceptor side (sl.ph) in PS II chain is known to be caused by disturbance of function QA and QB acceptors and formation of singlet oxygen [13, 14]. As it is demonstrated action of HM leads to the inactivation of the electron transport chain of PS II and causes a distraction of photosynthetic pigments.

Na-asc is known to neutralize formed under stress superoxide anion radical and detoxified H_2O_2 as donor electron to ascorbate peroxidase or O_2 and $^\bullet\text{OH}$, preventing, so inactivation enzymes and support oxidation-restoration balance between photosystems. Na-asc also participates in the protection of enzymes activity, containing prosthetic ions of metals, supporting its on reduced form [6,18]. The mechanism of Na-asc action in all stresses is known to be its ability to suppress the one-electron reaction of restoration of oxygen disrupting reaction chain lingering to plant cells death.

So, Na-asc being universal antioxidant play a key role in supporting oxidation-reduction equilibrium between photosystems that is evidenced by the present investigation.

REFERENCES

1. Ahmad P., Sarwat M., Sharma S. *Reactive oxygen species, antioxidants and signaling in plants*. Journal of Plant Biology, vol. 5, p. 167–173, 2008
2. Andersson B., Aro E.-M. *Photodamage and D₁ protein turnover in photosystem II*. In: E.-M. Aro, B. Andersson, eds, *Advances in Photosynthesis and Respiration-Regulation of Photosynthesis*. – Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands. Vol.11, p.377-393, 2001
3. Barber J. *Photosystem II: The engine of life*, Rev. Biophys., vol.36, p.71-89, 2003
4. Blokhina O., Virolainen E., Fagerstedt K.V. *Antioxidants, oxidative damage and oxygen deprivation stress: a review*. Annals of Botany, vol.91, p.179-194, 2003
5. Breusegem F.V., Dat J.F. *Reactive Oxygen Species in Plant Cell Death*. Plant Physiology, vol.141, p.384–390, 2006
6. Chen Z., Gallie D.R. *The ascorbic acid redox state controls guard cell signaling and stomatal movement*. The Plant Cell, vol.16: p.1143–1162, 2004
7. Clemens S. *Toxic metal accumulation, responses to exposure and mechanisms of tolerance in plants*. Biochimie., vol.88, No.11, p.1707-1719, 2006
8. Demmig-Adams B., Gilmore A.M., Adams W.W. *In vivo functions of carotenoids in higher plants*. The FASEB Journal, vol.10, p. 403-412, 1996
9. Dowdle J., Ishikawa T., Gatzek S., Rolinski S., Smirnoff N. *Two genes in Arabidopsis thaliana encoding GDP-L-galactose phosphorylase are required for ascorbate biosynthesis and seedling viability*. The Plant Journal, vol.52, p.673–689, 2007
10. Drew M.C., He C.J., Morgan P.W. *Programmed cell death and aerenchyma formation in roots*. Trends Plant Sci., vol.5, No.3, p. 123-127, 2000
11. Edge R., Truscott G. *Carotenoid radicals and the interaction of carotenoids with active oxygen species*. H.A. Frank, A.J. Young, G. Britton and R.J. Cogdell (eds): *The photochemistry of carotenoids*, Kluwer Academic Publishers. Printed in the Netherlands, chapter 12, 223-234, 1999
12. Foyer C.H., Noctor G. *Redox homeostasis and antioxidant signaling: a metabolic interface between stress perception and physiological responses*. The Plant Cell, vol.17, p.1866–1875, 2005
13. Gasanov R.A., Alieva S., Arao S., Ismailova A., Katsuta N., Kitade H., Yamada Sh., Kawamori A., Mamedov F. *Comparative study of the water oxidizing reactions and the millisecond delayed chlorophyll fluorescence in photosystem II at different pH*. J. of Photochem. Photobiol., vol.86, p.160-164, 2007
14. Gasanov R.A., Aliyeva S.A., Mamedov F. *Delayed Fluorescence in a Millisecond Range – a Probe for the Donor Side-Induced Photoinhibition of Photosystem II*. In: *Photosynthesis: Overview on Recent Progress and Future Perspectives*, (eds: Guruprasad K.N., Hot S., Mohanty P.) K. Publisher, chapter 7, p.101-107, 2012
15. Gaziyeu A., Aliyeva S., Kurbanova I., Ganiyeva R., Bayramova S., Gasanov R. *Molecular operation of metals into the function and state of photosystem II*. Metallomics, vol.3, p.1362–1367, 2011
16. Ghnaya A.B., Charles G., Hourmant A., Hamida J.B., Branchard M., *Physiological behaviour of four rapeseed cultivar (Brassica napus L.) submitted to metal stress*, Comptes rendus Biologies., vol.332, No4, p.363-370, 2009
17. Goltsev V., Chernev P., Zaharieva I., Lambrev P., Strasser R.J., *Kinetics of delayed chlorophyll a fluorescence registered in milliseconds time range*, Photosynth. Res., vol.84, p. 209-15, 2005
18. Jafarova J.R., Ganiyeva R.A., Bayramova S.A., Shikiyev A.Sh., Gasanov R.A. *Protection of photosystem II (PS II) by natural antioxidants from heavy metals – induced stress*. The Reports of National Academy of Sciences of Azerbaijan, vol. LXXIV, No1, p.74-79, 2018
19. Kondzior P., Butarewicz A. *Effect of heavy metals (Cu and Zn) on the content of photosynthetic pigments in the cells of Algae Chlorella vulgaris*. Journal of Ecological Engineering, vol.19, No.3, p.18–28, 2018
20. Meloni D.A., Oliva M.A., Martinez C.A., Cambraia J. *Photosynthesis and activity of superoxide dismutase, peroxidase and glutathione reductase in cotton under salt stress*. Environ. Exp. Bot., vol.49, p.69-76, 2003
21. Miller G., Mittler R. *Could heat shock transcription factors function as hydrogen peroxide sensors in plants?* Annals of Botany, vol.98, p.279–288, 2006
22. Mittler R., Vanderauwera S., Gollery M., Van Breusegem F. *Reactive oxygen gene network of plants*. Trends in Plant Science, vol.9, No.10, 490-498, 2004

23. Polle A. *Dissecting the superoxide dismutase-ascorbate-glutathione-pathway in chloroplasts by metabolic modeling. Computer simulations as a step towards flux analysis.* Plant Physiology, vol.126, p.445–462, 2001
24. Pradedova E.V., Isheeva O.D., Salyaev R.K. *Classification of system antioxidant protection as a basis of rational organization of experimental researches of oxidative stress of plants.* Plant Physiology, (in Russian), vol.58, No2, p.177-185, 2011
25. Renger G., Renger T. *Photosystem II: The machinery of photosynthetic water splitting.* Photosynth. Res., vol.98, p.53-80, 2008
26. Samuilov V.D. *Programmed cell death in plants.* Biology Soros education journal, (in Russian), vol.7, No.10, p. 12-17, 2001.
27. Satoshi O., Morita N., Suh H.-J., Jung J., Yamamoto Y. *Quality control of photosystem II under light stress turnover of aggregates of the D1 protein in vivo,* Photosynthesis Res., vol.84, p.29–33, 2005
28. Scandalios J.G. *Oxidative stress: molecular perception and transduction of signals triggering antioxidant gene defenses,* Brazilian Journal of Medical and Biological Research, vol.38, p.995-1014, 2005
29. Stirbet A., Lazár D., Kromdijk J., Govindjee. *Chlorophyll a fluorescence induction: Can just a one-second measurement be used to quantify abiotic stress responses?* Photosynthetica, vol.56, No.1, p.86-104, 2018
30. Vacca R.A., de Pinto M.C., Valenti D., Passarella S., Marra E., De Gara L. *Production of reactive oxygen species, alteration of cytosolic ascorbate peroxidase, and impairment of mitochondrial metabolism are early events in heat shock-induced programmed cell death in tobacco Bright-Yellow 2 cells¹.* Plant Physiol., vol.134, No.3, p.1100-1112, 2004
31. Van Doorn W.G., Woltering E.J. *Many ways to exit? Cell death categories in plants.* Trends in Plant Science, vol.10, p.117-122, 2005
32. Wang C., Zhang S.H., Wang P.F., Hou J., Zhang W.J., Li W., Lin Z.P., *The effect of excess Zn on mineral nutrition and antioxidative response in rapeseed seedlings,* Chemosphere, vol.75, No.11, p.1468-1476, 2009
33. Zhang K., Wang G., Bao M., Wang L., Xie X. *Exogenous application of ascorbic acid mitigates cadmium toxicity and uptake in Maize (Zea mays L.).* Environmental Science and Pollution Research, p.1-11, 2019

UOT:631.577.154.32.576.33

İNULİNİN MÜXTƏLİF QIDA MƏHSULLARINDAN ALINMA TEKNOLOGİYASI VƏ ƏHƏMİYYƏTİ

İSRƏFİLOVA Ş.R.

Tərəvəzşilik Elmi-Tədqiqat İnstitutu Publik hüquqi şəxs

Az. Bakı-1098, Pirşağı qəsəbəsi, Sovxoz 2,

teti.az@mail.ru

XÜLASƏ

İnulin bitki mənşəli təbii polisəkar olub, D-fruktofranoza (fruktoza) qalıqlarından təşkil olunmuşdur. Qalıqlar bir-biri ilə β -2,1 əlaqələri ilə birləşməklə α -D-qlükotiranoz (qlükoza) qalığı ilə sona çatır və orta molekul kütləsi 3500-5000 olur.

İnulin ilk dəfə 1804-cü ildə kəşf olunmuşdur. Adını isə 1811-ci ildə Cuula Rosal (Georgii) bitkisindən götürmüşdür. Son vaxtlar inulin süd məhsullarında və desetrlərdə yağların əvəzedicisi kimi geniş istifadə olunur.

İnulin bütün polifruktanlar kimi bir sıra ümumi xassələrə malik olur. Belə ki, fırlanma bucağı mənfi, bərpəedicisi xüsusiyyəti çox zəif, higroskopik, isti suda həll olan və çox asan karamelləşəndir. İnulinlər polimer zəncirinin uzunluğuna görə fərqlənir. Belə ki, aşağı molekul inulin (orta polimerləşmə dərəcəsi 10 və az) və yüksək molekul (orta polimerləşmə dərəcəsi 20 və çox, hətta 35-ə qədər) inulinlər mövcuddur. Aşağı molekul və yüksək molekul inulinlərin xassələri xeyli fərqlənir. Aşağı molekul inulinlər yüngül şirintəhər olub, soyuq suda yaxşı həll olur. Yüksək molekul isə neytral dadlı olub, hətta qaynadıldıqda belə çətinliklə həll olur. Belə ümumi məlum olan fakt mövcuddur ki, polimerləşmə dərəcəsi nə qədər yüksəkdirsə, insulinin bioloji aktivliyi bir o qədər çox olur.

İnulin nişasta kimi ehtiyat karbohidrat olub, bir çox bitkilərdə əsasən də mürəkkəbçiçəklərdə, həmçinin lianlarda, bənövşələrdə və s. olur. İnulinə malik 3500-dən çox bitki növü məlumdur.

Kasni və topinamburda inulinin miqdarı 20%-ə qədər, zəncirotu köklərində, yulaf kökündə və s. 15%-ə qədər, baş soğanda 2-6%, bananda 0,3-0,5%, buğda və düyü ununda 1-4% olur.

Açar sözlər: İnulin, topinambur, qida lifi, fruktoza, kök yumrusu, şəkərli diabet.

ТЕХНОЛОГИЯ ПРИОБРЕТЕНИЯ ВАЖНОСТЬ ИНУЛИНА ИЗ РАЗНЫХ ПРОДУКТОВ

РЕЗЮМЕ

Инулин - это природный полисахарид растительного происхождения, состоящий из остатков D-фруктофранозы (фруктозы). Остатки связываются друг с другом связями β -2,1, заканчиваясь остатком α -D-глюкотиранозы (глюкозы), и средняя молекулярная масса составляет 3500-5000.

Инулин был впервые обнаружен в 1804 году. Он получил свое название в 1811 году от завода Cuula Rosal (Георгий). В последнее время инулин широко используется в молочных продуктах и пустынях в качестве заменителя жиров.

Инулин, как и все полифруктаны, обладает рядом общих свойств. Таким образом, угол поворота отрицателен, восстановительные свойства очень слабые, гигроскопичны, растворимы в горячей воде и очень легко карамелизуются. Инулины различаются по длине полимерной цепи. Таким образом, доступны низкомолекулярный инулин (средняя скорость полимеризации 10 и менее) и высокомолекулярный инулин (средняя скорость полимеризации от 20 и более, даже до 35). Свойства низкомолекулярного и высокомолекулярного инулина значительно различаются. Низкомолекулярный инулин является легким подсластителем, который хорошо растворяется в холодной воде. Высокий молекулярный вес имеет нейтральный вкус и его трудно растворить даже при кипячении. Общеизвестно, что чем выше степень полимеризации, тем выше биологическая активность инсулина.

Инулин является резервным углеводом, подобным крахмалу, и содержится во многих растениях, особенно в цветах, а также в лианах, фиалках и т.д. случается. Известно более 3500 видов растений с инулином.

Количество инулина в цикории и топинамбуре составляет до 20%, в корнях одуванчика, корня овса и т. д. до 15%, 2-6% в луке, 0,3-0,5% в бананах, 1-4% в пшеничной и рисовой муке.

Ключевые слова: Инулин, топинамбур, пищевые волокна, фруктоза, клубни, сахарный диабет.

ACQUISITION TECHNOLOGY AND IMPORTANCE OF INULIN FROM DIFFERENT FOODS

ABSTRACT

Inulin is a natural polysaccharide of plant origin, composed of D-fructofuranose (fructose) residues. The residues bind to each other with β -2,1 bonds, ending with the α -D-glucopyranose (glucose) residue, and the average molecular weight is 3500-5000.

Inulin was first discovered in 1804. It got its name in 1811 from the plant *Cuula Rosal* (Georgii). Recently, inulin has been widely used in dairy products and deserts as a substitute for fats.

Inulin, like all polyfructans, has a number of common properties. Thus, the angle of rotation is negative, the restorative properties are very weak, hygroscopic, soluble in hot water and very easy to caramelize. Inulins vary in the length of the polymer chain. Thus, low-molecular inulin (average polymerization rate of 10 and less) and high-molecular-weight inulin (average polymerization rate of 20 and more, even up to 35) are available. The properties of low molecular weight and high molecular weight inulin are significantly different. Low molecular weight inulin is a light sweetener that dissolves well in cold water. The high molecular weight has a neutral taste and is difficult to dissolve, even when boiled. It is a well-known fact that the higher the degree of polymerization, the higher the biological activity of inulin.

Inulin is a reserve carbohydrate such as starch, and is found in many plants, especially in flowers, as well as lianas, violets, etc. happens. More than 3,500 plant species with inulin are known.

The amount of inulin in chicory and Jerusalem artichoke is up to 20%, in the roots of dandelion, oat root, etc. up to 15%, 2-6% in onions, 0.3-0.5% in bananas, 1-4% in wheat and rice flour.

Keywords: Inulin, Jerusalem artichoke, dietary fiber, fructose, tubers, diabetes.

GİRİŞ

Müasir insanın yaşaması üçün mühit amillərinin və həyat tərzinin dəyişilməsinə olan yeni tələblər əsasən, qida rasionunun tərkibindəki makro - və mikronutrientlərlə əlaqədardır.

Müasir qidalanma sistemi, xüsusilə şəhər sakinləri üçün bir sıra xəstəliklərin inkişafına gətirib çıxarır. Məsələn, saxarozanın həddindən artıq istifadəsi şəkərli diabetə qədər aparıb çıxarır, eləcə də mürəkkəb polisaxaridlərdən qidada - nişasta, inulin, pektin və başqalarının çatışmaması, yoxluğu disbakterioza və ümumi immunitetin aşağı düşməsinə səbəb olur. Bu tələblərin təminatında rəşional yanaşma qeyri - ənənəvi xammallardan istifadə məqsədilə kənd təsərrüfatı xammallarının çeşidinin genişlənməsini yəqin edir ki, burada mürəkkəbçiqəklilər ailəsindən olan çoxillik bitkinin kök yumrularını - topinamburu (yerarmudunu) xüsusilə ayırmaq lazımdır. Qeyd etməliyik ki, inulin də əsasən bu bitkidən alınır.

İnulin dünyada sənaye miqyasında ən geniş istifadə olunan prebiotikdir. Dünyada illik inulin istehsalının həcmi 100 min tondur. Təcrübi olaraq bütün sənaye inulini topinanburdan deyil, kəsninin kökümeyvələrindən alınır. Baxmayaraq ki, onlarda inulinin miqdarı təqribən eyni olur.

İnulin antikuaqulyant olub, qan laxtalarının əmələ gəlməsinin qarşısını alır, xolesterinin, triqliseridlərin və fosfolipidlərin səviyyəsini salır. Məlumdur ki, sonuncular aterosklerotik yığıntıların əmələ gəlməsində iştirak edir. O, maqneziumun həzm olunmasını, karbonat və lipid metabolizmini yaxşılaşdırır və şəkərli diabet xəstələrinin qanında şəkərin səviyyəsini normallaşdırır. İnulinin istehlakı bağırsaqda bifidobakteriyaların miqdarını xeyli yüksəldir və patogen bakteriyaların miqdarını aşağı salır.

İnulin və fruktozanlardan hidroksimetilfurfurol və onun törəmələrinin alınma üsulu işlənilib hazırlanır. Hidroksimetilfurfurol əsasında emal olunan daha qiymətli məhsul əzcaçılıq preparatları, boyalar, polimerlər, yarımqeçiricilər, fotoötürücülər, maye kristallar, optoelektronika üçün fotoxrom materiallardır.

Son on ildə yalnız ABŞ-da insulin istifadəsi ildə 0,5-dən 5,4 milyon tona yüksəlmişdir. İnulinin yayılmasına digər misal həm diabetlər, həm də profilaktik xüsusiyyətli ümumi qəbul üçün pəhriz məqsədi ilə istifadə olunmasıdır. Elmi və patent ədəbiyyatlarında inulinin bir sıra bioloji fəal törəmələrinin sintezi və sınağına dair məlumatlar vardır. İnulinin bəzi kompleks birləşmələri və törəmələri qan əvəzedicisi kimi, dəmiri daxil etmək üçün inyeksiya preparatı, soyuq-dəyməyə qarşı preparatlar kimi istifadə olunur. Son vaxtlarda yapon alimləri tərəfindən anti Spid fəallığa malik inulinli preparatlar yaradılmışdır.

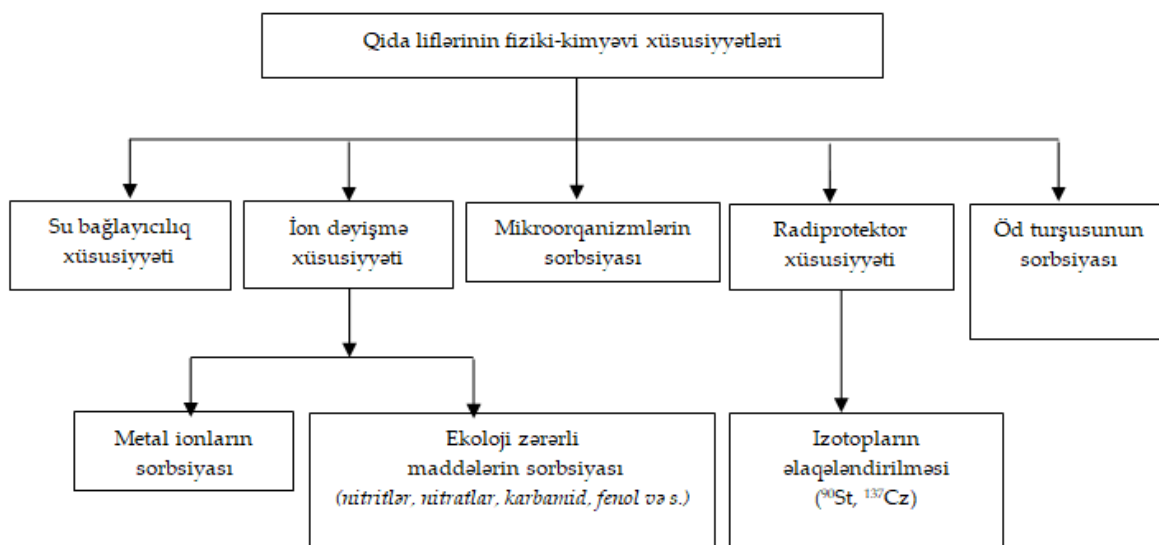
İnulin orqanizmdə vitamin və mineralların (xüsusilə Ca, Mg, Zn, Cu, Fe və P) həzm olunmasını stimule edir, lipidlərin – xolesterin, triqliseridlər və fosfolipidlərin qanda mübadiləsini yaxşılaşdırır. Ona görə də onun müntəzəm istifadəsi ürək-damar xəstəliklərinin əmələ gəlməsi riskini azaldır, onun nəticələrini yumşaldır, immun sistemini möhkəmləndirir. İnulin və pektinin orta sutkalıq istehlakı Fransada 8-11, Çində 11-13, ABŞ-da 10-12 qramdır. MDB ölkələrinin bir çoxu, o cümlədən bizdə də norma təmin olunmur (norma azı 4 qramdır). O həm də onunla əlaqədardır ki, ölkəmizdə şəkərli diabet xəstələrinin sayı ilbəl artmaqdadır.

İnulin həll olan dietik lif hesab olunub, funksional ingredientlərə aid edilir. Qida lifləri – qidalanmada və pəhrizdə vacib rol oynayır. Onlar çoxlu sayda üzvi birləşmələrin qarışığı olub, qəribə kimyəvi struktura və fiziki xüsusiyyətlərə malikdir (Fətəliyev H.K. və b. 2014, səh 11).

İnulin mədədə və nazik bağırsaqda absorbsiya olunmur, yoğun bağırsağın mikroflorası tərəfindən isə fermentləşir. İnulinin qidada müntəzəm istifadə olunması insan orqanizminə sağlamlaşdırıcı təsir göstərir.

Qida liflərinin fiziki-kimyəvi xüsusiyyətləri aşağıdakı şəkildə verilir.

Şəkil 1



TƏDQİQAT METODLARI

Topinambur bitkisi əkinçilərə hələ min il əvvələ qədər məlum deyildi. Onun vətəni Şimali Amerikadır. Bu tərəvəz əvvəlcə Braziliya hindilərinin Tupinambus tayfasından Fransaya, daha sonra XVII əsrdə Avropaya çatdırılmışdır. Tərəvəzin adı da buradan adlandırılmışdır. Əvvəllər bu tərəvəzin mədəniyyəti ilə (başqa adla-torpaq armudu) yalnız azarkeşlər məşğul olurdu. Sonralar yerarmudu çox geniş yayıldı, ancaq, təəssüf ki, öz gözəl xüsusiyyətlərinə baxmayaraq indiyə qədər o həmin məşhurluğunu qoruyub saxlaya bilməmişdir.

Topinambur (yerarmudu) 50-60 q kütləyə malik sarı, qırmızıvari, yaxud sarıtəhər-ağ rəngli yumruları olur. 74-79% suya, 13- 20% inulinə, 6%-ə qədər şəkərə, 2-5% azotlu maddələrə və 2-3% sellülozaya malikdir. Kök yumruları şaxtaya davamlı olub, torpaqda qışlaya bilər. Topinambur əsasən yem bitkisi kimi istifadə olunur. Ondan həmçinin spirt, inulin və fruktoza istehsalında istifadə olunur. Topinamburdan az miqdarda bişirilmiş vəziyyətdə qida məhsulu kimi də istifadə olunur (Fətəliyev H.K. və b. 2017, səh 89).

Çoxillik tərəvəz olan yerarmudunun yerüstü hissəsi ona yaxın qohumluğu olan günəbaxanı xatırladır. Bitkinin gövdəsinin hündürlüyü 2 - 3 metrdir, yuxarı hissəsi şöbələrə ayrılmışdır. Yarpaqların kənarları dişli və yumurtaşəkillidir. Çiçəklənməsi günəbaxanda olduğu kimi səbət kimidir, lakin əhəmiyyətli dərəcədə xırdalığı ilə fərqlənir.

Kök sistemi torpağın daha da dərinliyinə doğru inkişaf etmişdir, bu da bitkinin quraqlığa davamlı olduğunu göstərir. Torpağın əkin yeri qatında yeraltı saplaqlarda kök yumruları formalaşır. Onun kök yumruları müxtəlif forma və rənglərdə (sarı, ağ, bənövşəyi, qırmızı - çəhrayı) ola bilər. Həmçinin, ölçülərinə görə də fərqləndirilir, onlar 10 qramdan 150 qrama qədər və daha çox ola bilərlər.

Bu mədəniyyətdə yaşıl kütlənin məhsuldarlığı - 1000 s/hektar, kök yumruları- 400 s/hektardır ki, bu da başqa yem məhsulları mədəniyyətini əhəmiyyətli dərəcədə üstələyir.

Topinambur kimyəvi tərkibcə qeyd etdiyimiz kimi, kartofa oxşayır. Və hətta qidalılıq dəyərinə görə digər tərəvəzlərdən çox fərqlənir. Məsələn, qida kimi istifadə etdiyimiz çuğundurdan 2 dəfə artıq qidalılıq dəyərinə malikdir. Tərkibində həmçinin, mineral duzlar, 18 % həll olan inulin, fruktoza, mikroelementlər, C, B₁ vitaminləri və karotin də vardır.

Topinamburun bir neçə faydalı xüsusiyyətlərinə də nəzər salaq:

- ✓ Tərkibində saxladığı inulin vasitəsilə orqanizmdən toksiki maddələr xaric edilir;
- ✓ Həzm prosesinin aktivləşməsində inulin kömək edir;
- ✓ Davamlı istifadəsində insan orqanizmində immuniteti artırır;
- ✓ Bağırsaqdakı mikfloraya xoş təsir bağışlayır;
- ✓ Mədə qıcqırmasının, ürəkbulanmasının, qusmanın qarşısını alır;
- ✓ Son olaraq ağır metal duzlarını insan orqanizmindən təmizləyir.

Şəkərli diabet xəstələri üçün topinamburdan preparat kimi istifadə edilə bilər. Məsələn: topinambur qurusu 1,5 litr suda dəmlənir, gün içində həmin məhlul içilir. Bu məhlul qanda şəkərin miqdarını azaldaraq mədəaltı vəzin fəaliyyətinə effektiv təsir edir. Həm də hemoqlobinin qanda miqdarını yüksəldir.

Topinamburun şirəsindən də acqarına içmək baş ağrısına, arterial təzyiqə, mədə qıcqırmasına müsbət təsir göstərir.

Yerarmudu eyni yerdə təkrarsız uzun müddət arta bilər, xəstəliklərə az meyillidir, soyuqdan və quraqlıqdan qorxmur, praktik olaraq istənilən torpaqlarda bitə bilər.

Yerarmudunun bir sıra fərqləndirici xüsusiyyətləri kiçik fermer təsərrüfatlarının və istehsalçıların marağına səbəb olmuşdur: kök yumrularının böyük məhsuldarlığı və yaşıl kütlənin yerüstünə əhəmiyyətli çıxışı, aqrotexniki becərmədə aza qane olmaq, aşağı torpaq məhsuldarlığında sabitlik, kənd təsərrüfatı bitkiləri zərərvericiləri və xəstəliklər, həmçinin alaq bitkiləri arasında rəqabət.

Topinambur kifayət qədər böyük miqdarda quru maddə (20%- ə qədər) özündə saxlayır. Bunların 80%- ə qədəri fruktozanın polimer homoloqları (eləcə də, inulin) olur. İnulin polisaxariddir, hansı ki, onun hidrolizi – fruktozaların- diabetlər üçün zərərsiz şəkərin alınmasına gətirir.

Topinambur sellüloza və mineral elementlərin, həmçinin quru maddəyə görə (%-lə) dəmir- 10,1; manqan- 44,0; kalsium- 78,8; maqniya- 31,7; natrium- 17,2 zəngin dəstini özündə saxlayır.

Topinamburun vegetativ orqanlarında olan karbohidratların miqdarına isə aşağıdakı cədvəldə baxaq.

Cədvəl 1. Topinamburun vegetativ orqanlarında karbohidratların miqdarı (quru kütləsi %-lə)

Sort	Quru maddə (%-lə)	Spirtdə həll olunan şəkərlər (%-lə)			Suda həllolunan karbohidratlar (%-lə)	Nişasta (%-lə)
		Monosaxaridlər	Oliqosaxaridlər	Cəmi		
Yarpaqlar						
Ağerkən	29,91	2,54	2,74	5,28	1,44	2,44
Vadim	32,60	2,61	12,02	14,63	13,25	0,67
Saplaqlar						
Ağerkən	38,67	3,15	5,85	9,00	17,69	0,26
Vadim	34,12	4,13	6,91	11,04	27,72	0,44

Yerarmudunu başqa tərəvəzlərdən fruktoza və onun polimerlərinin unikal karbohidrat kompleksi ayırır: inulin və fruktooliqosaxaridlər. İnulin- tək təbii polisaxarid kimi, 95%- i fruktozadan ibarətdir(Fətəliyev H.K. və b. 2014, səh 201).

İnulin mədədə mənimsənilmir, lakin bir hissəsi mədə şirəsinin turş mühitində qısa fruktoza zəncirlərinə və hansı ki, qan yolu ilə girən fruktozanın əlavə molekullarına dağılır.

İnulinin insan orqanizminə xeyirli təsiri onun mədəyə düşmə anından başlayır və bölünməklə bitir. İnulin həzm yoluna düşərək, qan yolu ilə girən fruktozanın əlavə molekul fermentlərinə, qısa fruktoza zəncirinə və duz turşusuna parçalanır. Bölünməmiş inulinin bir hissəsi tez çıxarılır, çünki orqanizm üçün lazım olmayan böyük miqdarda lazımsız maddələr- ağır metallar, radionuklidlər, xolesterinin kristalları, piyli turşular, eləcə də qida ilə orqanizmə düşmüş və yaxud bağırsaqlarda yaşayan xəstəlik törədən mikrobların həyat fəaliyyəti prosesində yaranmış müxtəlif zəhərli kimyəvi birləşmələr orada toplanır. Bundan əlavə, inulin bağırsaq divarının ixtisaretmə qabiliyyətini əhəmiyyətli dərəcədə stimullaşdırır, gözə çarpacaq dərəcədə həzm olunmamış qida və zərərli maddələrin orqanizmdən təmizlənməsini sürətləndirir. İnulinin antitoksin effekti - topinamburda olan sellülozanın təsiri hesabına güclənir.

Bağırsaqlara yapışmış qısa fruktoza zəncirini və qanda təmizlənmə funksiyasını yerinə yetirməyə davam edir, orqanizmdən maddələr mübadiləsinin zərərli məhsullarını və xarici mühitdən düşmüş kimyəvi birləşmələrin çıxarılmasını yüngülləşdirir.

İnulin probiotikləri mədə-bağırsaq sisteminin mikroflorasını aktivləşdirərək, spesifik dəyişikliklərə yol açan selektiv fermentləşdirilmiş qida əlavələri qrupuna aiddir. Bağırsaqlarda probiotiklərin ən azı biri tərəfindən selektiv şəkildə metabolizə oluna bilirlər, araşdırmalar göstərdi ki, fruktanların və inulinin fermentasiyası bifidobakteriyalar populyasiyasının artımını aktivləşdirir.

Sağlam bakteriyaların mikroflorasını artırmaq üçün gündəlik tələb olunan inulinin miqdarı 2,5-10 qr təşkil edir. İnulin eyni zamanda zərərli bakteriyaların artımına maneə törətməklə, immunitet sisteminin funksiyalarını stimullaşdırır bundan əlavə B qrupuna aid vitaminlərin sintez olunmasına bəzi mineral maddələrinin udulma səviyyəsinin artırılmasına səbəb olur.

Müəyyən olunmuşdur ki, 10 qr inulin əlavə olunan qidalar qaraciyərdə yağ istehsalına azaldıcı təsir göstərir. Digər nəticələrdə isə inulinin miqdarı artıqca xolesterol və triqliserid səviyyəsinin azalması müşahidə olunmuşdur. Nazik və kor bağırsaqların PH-nı azaltmaqla Mg, Ka, Mn, Zn kimi mineral maddələrin mənimsənilməsinə artırır.

Topinamburdan hazırlanmış un və ya kök yumrularından alınmış toz şəklində inulin, profilaktiki və bir çox xəstəliklərin müalicəsi üçün bir vasitə kimi ABŞ - da və Avropada geniş istifadə edilən uyğunlaşdırılmış probiotiklərin tərkib hissələrindən biridir. İnulindən qida əlavəsi kimi istifadə edilməsi vitaminlərin sintezini stimullaşdırır və müdafiənin immun mexanizmini aktivləşdirir.

İnulinin bir sıra mövcud istehsalat üsullarının analizi perspektivli texnologiyaları aşkar etməyə icazə verir. Yerarmudunun kök yumrularının kristallaşmasından və qurudulmasından inulinin alınması üsulu daha məşhurdur. Bu məşhur üsulda 80 – 85° C temperaturda 1 - 3 dəqiqə ərzində süzülmüş zülal və rəngli maddələr uzaqlaşdırılır, yerarmudunun xırdalanmış kök yumrularından isə fiziki - mexaniki üsulla alınmış suda həll olan və olunmayan lifli maddələrindən şirə əldə edilir. Daha sonra şirənin alınmış filtratını molekulyar kütləsi 6500 - dən çox olan yüksəkmolekullu inulin təbiətli maddələrdən və içiboş liflərdə ultrafiltrasiyanın köməyi ilə kolloid - dispers maddələrdən təmizləyirlər.

Alınmış konsentratı suda həll edirlər və diafiltrasiyaya məruz qoyurlar. Burada konsentratda inulin yığılır, aşağımolekullu və qeyri - üzvi qarışıqlar isə ultrafiltrata keçirlər. İnulinsaxlayıcı məhlulu 50 – 60° C temperaturda 30 - 40 dəqiqə ərzində əlaqədə olmalı olan və məhlulə əlavə edilmiş aktivləşdirilmiş kömürlə işıqlandırılır. Bundan sonra kömürü sentrifuqa vasitəsi ilə oradan ayırırlar. Rəngsizləşdirilmiş məhlul buxarlandırılır və alınmış məhlulda 4° C temperaturda inulin kristallaşdırılır.

Bizə məlum olan bu üsulda inulini yerarmudunun təzə yığılmış xammalının şirəsindən alırlar, ancaq bu üsul bizə farmakologiyada və tibbdə istifadə üçün olan, molekulyar kütləsi 5000-6000 olan təmiz kimyəvi inulini almağa icazə vermir. İnulinin təmizlənməsində ultrafiltrasiyadan istifadə üçün xüsusi filtrlərin və membranların mövcudluğu tələb edilir ki, bunlar da sənaye istifadəsi üçün əlçatmazdır. Bundan başqa, yerarmudunun membranlarda ultrafiltrasiyanın və filtrasiyanın köməyi ilə təmizlənməsi inulini özündə saxlayan yüksəkmolekullu təbii polimerlərdən - zülal və pektinlərdən tam azad etməyə imkan vermir.

İnulinsaxlayıcı məhlulun məlum üsulla alınması üçün yerarmudunun kök yumruları müəyyən həcm suda yuyulur, yoxlanılır, sonra dilimlərə bölünür, dilimlər qurudulur. Qurudulmuş

dilimlər 50 - 60 mikron nazikliyə qədər üyüdülmür. Alınmış yerarmudu onunun 50 – 60° C temperaturda qaynar suda həmcins konsistensiya (topalarsız) alınana qədər qarışdırırlar. Sonra əldə olunmuş suspenziyanın komponentlərini 1 : 4 nisbətiylə 80 – 85° C temperatura qədər qızdırırlar. Suspenziyanı 50° C - yə qədər soyudurlar və filtrasiya edən hissə vasitəsilə ayırırlar və yaxud sentrifuqa vasitəsilə hissələrə ayrılaraq maye fazadan bərk fazaya keçirilir. Emal prosesini 0,5 - 1 saat ərzində 50 – 60° C temperaturda aparırlar. Belə alınmış inulinsaxlayıcı məhluldan gələcəkdə inulinin məşhur texnologiyaları üzrə fruktoza - qlükozal sirop hazırlanmasında istifadə ediləcəkdir.

Ancaq inulinsaxlayıcı məhlulun rənginin aydınlaşdırılmasından sonra böyük çətinlik aktivləşdirilmiş kömürə düşür ki, burada kömürün hissəcikləri filtrasiyaedən parça vasitəsilə keçib əsas filtrata düşür. Məhlul güclü rənglənmiş olaraq qalır və son məhsulun rəngliliyinə, həmçinin inulinin keyfiyyətinə və ondan alınmış inulinsaxlayıcı məhlula belə təsir edir.

Yuxarıda qeyd etdiyimiz üsullarla yerarmudundan alınmış inulin və başqa fruktozasaxlayıcı məhsullar bir sıra çatışmazlıqlara malikdir. Yerarmudunun kök yumruları böyük miqdarda şəkərli maddə özündə saxlayır (eləcə də inulin). Yerarmudunun emalı zamanı onun kök yumrularını iri dilimlərlə kəsirlər, çünki onların qurudulma prosesi biraz çətinlik yaradır, dilimlər yapışır, ona görə də daim qarışdırılmalıdır. Bu halda avadanlığın işi də çətinləşir, enerji istehlakı böyüyür. Bundan əlavə, böyük dilimlər oksidləşmə hesabına qaralır və bu da son məhsulun solğunlaşdırılması zamanı daha çox səy tələb edir.

Məhlula inulinin çox da böyük olmayan çıxışı, məhsulun xırdalanması zamanı onun 50 - 60 mikrona qədər üyüdülməsini müəyyən edir.

Suspenziyanın hazırlanmasına 50 – 60° C - dən yüksək olmayan temperaturdan başlayırlar, ancaq ekstraksiya prosesinin keçirilməsi üçün 80 – 85° C - yə qədər məcburi isitməni həyata keçirirlər. Amma bu halda məhlula fruktozanın maksimal çıxışı üçün ekstraksiyanın müddəti azaldılır. Bu üsulda inulin - pektin konsentratının alınmasındakı çatışmazlıq pektinin kiçik çıxışı və onun qısa keyfiyyət xarakteristikasıdır.

Yerarmudunun kompleks emal üsullarından bizə məlumdur: yerarmudunun yuyulması; buxarla təmizlənməsi; əlavə təmizləmə; kəsmə; silmə; turşu əlavə edilmiş su ilə bölünmüş fazalarda çıxarılma; xlorlu kalsium daxil edilməklə ekstraktın təmizlənməsi; qaynatma; yavaşca soyudulma; 60 dəqiqə gözləmə; çöküntünün ayrılması və sentrafuqa vasitəsilə hissələrə ayrılma; inulinsaxlayıcı məhlulun əldə edilməsi.

Buradakı çatışmazlıq isə təmizlənmə mərhələsində pektin maddələrinin itməsidir. Bundan başqa, inulin məhlulunun oksidləşməsi hidrolizə gətirib çıxarır və bu da müvafiq olaraq, azalmaya səbəb ola bilər.

NƏTİCƏ

İnulin dünyada sənaye miqyasında ən geniş istifadə olunan prebiotikdir. Dünyada illik inulin istehsalının həcmi 100 min tondur. Təcrübə olaraq bütün sənaye inulini topinanburdan deyil, kəsinin kökümeyvələrindən alınır. Baxmayaraq ki, onlarda inulinin miqdarı təqribən eyni olur.

Topinamburun kök yumrularının qida dəyəri makro və mikronutrientlərin, yəni inulin, pektin maddələri, qida lifləri və mineral elementlərin yüksək fizioloji funksional məzmunu ilə şərtləndirilir.

Topinamburun kök yumrularından xammal istehsal etmək üçün istifadənin perspektivliyi fizioloji qiymətli məhsulu müəyyən edir. Təəssüf ki, inulin və qida lifləri hal-hazırda mövcud olan texnologiyalar üzrə son məhsulun maya dəyərində mükəmməlliyə malik deyil və həmçinin, yüksək keyfiyyətli komponentlərin alınmasını təmin edə bilmir.

ƏDƏBİYYAT SİYAHISI

1. Fətəliyev H.K. – *Bitkiçilik məhsullarının saxlanması və emalı texnologiyası*, Dərslik. Bakı, Elm, 2010, 432 səh.
2. Fətəliyev H.K. – *Bitkiçilik məhsullarının saxlanması və emalı texnologiyası fənnindən praktikum*. Dərs vəsaiti. Bakı, Elm, 2013, 228 səh.
3. Fətəliyev H.K., Cəfərov F.N., Allahverdiyeva Z.C. – *Funksional qida məhsullarının texnologiyası fənnindən praktikum*. Dərs vəsaiti. Bakı, Mütərcim, 2017, 128 səh.
4. Fətəliyev H.K., Cəfərov F.N. – *Funksional qida məhsullarının texnologiyası*. Dərslik. Bakı, Elm, 2014, 384 səh.
5. Fətəliyev H.K., Əsgərova A.M., Əsgərova İ.M. – *Meyvə və tərəvəzlərin emalı texnologiyası*. Dərs vəsaiti. Bakı, Ecoprint, 2017, 368 səh.

УДК 541.15:541.183:670.3

РАДИОЛИЗ ТРАНСФОРМАТОРНОГО МАСЛА В ПРИСУТСТВИИ ТРИХЛОРБЕНЗОЛА И НАНО- γ - Al_2O_3

З.И. ИСКЕНДЕРОВА

Институт Радиационных Проблем НАН Азербайджана

zenfira_iskenderova@mail.ru

РЕЗЮМЕ

В данной работе проводилось сравнительное изучение кинетики изменения pH показателя, образования H_2O_2 и CO_2 в зависимости от поглощенной дозы при радиоллизе ТХБ содержащего трансформаторного масла в присутствии и без нано γ - Al_2O_3 под действием γ излучения. При радиоллизе обеих систем (ТХБ+ трансформаторное масло и ТХБ+ трансформаторное масло +нано- γ - Al_2O_3) радиационно-химический выход CO_2 уменьшается с ростом исходной концентрации ТХБ, хотя при наличии нано частиц значения радиационно-химического выхода CO_2 становятся меньше. В отличие от CO_2 радиационно-химические выходы образования H_2O_2 растут с повышением исходной концентрацией ТХБ, но их значения меньше в присутствии нано- γ - Al_2O_3 .

Ключевые слова: трансформаторное масло, 1,2,4-трихлорбензол, нано- γ - Al_2O_3 , радиоллиз, радиационно-химический выход.

RADIOLYSIS OF TRANSFORMER OIL IN PRESENCE OF TRICHLORBENZEN AND NANO- γ - Al_2O_3

ABSTRACT

In this work, a comparative study of the kinetics of changes in the pH indicator, the formation of H_2O_2 and CO_2 depending on the absorbed dose at the radiolysis of TCB containing transformer oil in the presence and without nano- γ - Al_2O_3 under the action of γ radiation was carried out. During radiolysis of both systems (TCB + transformer oil and TCB + transformer oil + 0.1g of nano- γ - Al_2O_3), the radiation-chemical yield of CO_2 decreases with an increase in the initial concentration of TCB, although at the presence of nano-particles, the values of the radiation-chemical yields of CO_2 become less. Unlike CO_2 , the radiation-chemical yields of H_2O_2 increase with an increase in the initial concentration of TCB, but their values are less in the presence of nano- γ - Al_2O_3 .

Keywords: transformer oil, 1,2,4 – trichlorobenzene, nano- γ - Al_2O_3 , radiolysis, radiation-chemical yield.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к радиолизу трихлорбензола (ТХБ) и ТХБ содержащего трансформаторного масла связан с тем, что он является компонентом технического трансформаторного масла «Совтол-10» со составом до 60 конгенов хлорированных бифенилов (ПХБ), широко используемого в энергетическом секторе в качестве диэлектрической жидкости. Попадание ТХБ в окружающую среду может происходить при ремонте трансформаторов, использующих «перекрестное» загрязненное масла. Из-за высокой токсичности и способности биоаккумуляции в жировых клетках организма человека производство ПХБ масел прекращено в конце 80-их годов прошлого века. Несмотря на это, их использование до сих пор продолжается во всем мире. Традиционная утилизация ПХБ масел и отходов на их основе проводилась высокотемпературным сжиганием их в цементных и специальных сконструированных печах. Но из-за возможного образования диоксинов и фуранов в отходящих газах при высокотемпературном сжигании сильно уменьшает

возможность применения этих технологий. Поэтому в последние годы увеличилось использование других способов, являющихся относительно экологическими чистыми. Среди них радиационно-химическая технология становится более привлекательной, которая позволяет проводить процесс дехлорирования масел при низких температурах, без дорогих реагентов и обеспечивая пожаро- и взрывоопасность процесса и получить полезные химические продукты. [1]. Имеется ряд работ [2,3], в котором изучен радиолиз ТХБ в ПХБ содержащего масла. Установлено, что преобладающих концентрациях ПХБ в смеси с ТХБ в основном происходит разложение ПХБ молекул, что обусловлено близостью констант скоростей этих молекул с сольватированными электронами. [4].

Поскольку «Совтол-10» содержит около 10% трихлорбензола, представляет интерес изучение радиолитического разложения ТХБ в среде трансформаторного масла и изыскание условий повышения скорости его разложения при радиолизе ТХБ содержащего масла. В ряде работ показано использование nano частиц для повышения эффективности радиолитического разложения токсичных примесей, такие как фенолы и ПХБ [3-6]. Особо следует отметить недавно выполненную работу [6] в которой проводилось изучение влияния гамма-облучения дозой до 68 кГр на образование молекулярного водорода и углеводородных газов. Установлено, что добавка 40 ppm ПХБ в трансформаторное масло приводит к незначительному росту радиационно-химического выхода водорода от 0, 24 до 0,27 молекул/100 эВ, тогда как добавление наночастиц гамма окись алюминия вызывает значительное повышение выхода водорода до 0,9 молекул/100 эВ.

В данной работе проводилось сравнительное изучение кинетики изменения рН показателя, образования H_2O_2 и CO_2 в зависимости от поглощенной дозы при радиолизе ТХБ содержащего трансформаторного масла в присутствии nano $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ под действием γ излучения и без него.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Использовали 1,2,4-трихлорбензол, полученный компанией EMD Millipore Corporation, Германия (анализ, площадь% $\geq 98,0\%$, плотность (d 200C / 40C-1,453-1,456). Использовано свежее трансформаторное масло Т-1500.

Облучение аэрированных образцов (5 мл) проводилось под действием γ - излучения от изотопа ^{60}Co в статических условиях в стеклянных ампулах (50 мл) при комнатной температуре. Мощность поглощенной дозы определяли методом ферросульфатной дозиметрии, которая составляла 0.21 Гр/с. Эксперименты и соответствующие измерения проводились в течение двух месяцев. Радиационно-химические выходы определены при дозе 4 кГр.

Измерение рН показателя проводили рН-метром, анализ CO_2 проводили на газовом хроматографе марки Agilent Technologies-7890 А с детекторами: TCD- окисли углерода, H_2O_2 – титрованием. Использована nano- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ от фирмы Skyspring Nanomaterials, Inc. с чистотой 99,99%, размером nano-частиц 50 nm и содержанием γ - фазы 99,32%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 представлены зависимости рН показателя от поглощенной дозы при радиолизе трансформаторного масла при разных исходных концентрациях ПХБ, в условиях содержание масла 5 мл, количество наночастиц 0, 1 г. Точки на рисунках представляют собой среднюю величину от трех измерений, средняя погрешность составляет 20%.

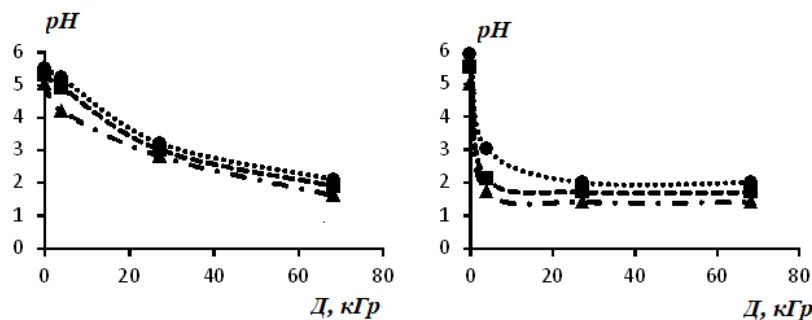


Рисунок 1. Зависимость рН показателя от поглощенной дозы а) при радиолизе ТХБ содержащего масла и б) ТХБ+ трансформаторное масло + 0,1г нано- γ - Al_2O_3 (5-ppm (●), 15- ppm (■), 40- ppm (▲)).

Полученные результаты приставлены на рисунке 1 (а, б).

Установлено, что кислотность масла увеличивается в обоих случаях, но присутствие нано- γ - Al_2O_3 приводит к более сильному росту кислотности. В этом случае стационарная величина кислотности достигается уже при $D \approx 10$ кГр, то есть она достигается в ~ 7 раз меньше дозах. Кроме того, скорость увеличения кислотности растет с повышением концентрации ТХБ в трансформаторном масле, что обусловлено повышением скорости дехлорирования ТХБ при относительно его больших концентрациях.

Другой возможный путь увеличения кислотности при облучении вышеуказанных систем является окисление основных компонентов смеси трансформаторного масла растворенным кислородом. Масло способно поглощать и растворять значительные количества воздуха и других газов. По имеющимся данным в 1 см³ масла при комнатной температуре растворяется: азота 0,086 см³: кислорода 0,16 см³: углекислоты 1,2 см³. При этом кислород, не только растворяется, но и химически соединяется с маслом, образуя продукты окисления[7].

Радиолитическое превращение ТХБ обусловлено радиолизом трансформаторного масла, имеющее преобладающую электронную плотность в облучаемой системе. При наличии нано-частиц происходит также участие неравновесных носителей зарядов - электронов и дырок, образующихся на поверхности нано-частиц в процессах разложения компонентов трансформаторного масла.

Трансформаторное масло имеет сложный углеводородный состав со среднем весом молекул 220-340 а.е., и содержит следующие основные компоненты: парафины 10-15%, нафтены или циклопарафины 60-70%, ароматические углеводороды 15-20%, асфальто-смолистые вещества 1-2%, сернистые соединения <1%, азотистые соединения <0,8%, нафтеновые кислоты <0,02, антиокислительная присадка (ионол) 0,2-0,5% [7].

Радиолиз основных компонентов трансформаторного масла изучен с применением методов импульсного радиолиза с электрической и оптической регистрацией и путем определения стабильных продуктов реакции электронов. Обычно в качестве акцепторов электрона используется дифенил. Основными продуктами радиолиза н-гексана являются радикалы C_6H_{13} , C_4H_9 , C_3H_7 , C_2H_5 , CH_3 , а циклогексана цикло- C_6H_{11} . Суммарные выходы радикалов составляют 5-6 частиц/100 эВ. Основным молекулярным продуктом радиолиза гексана является молекулярный водород, кроме того с большим выходом образуются гексен-1, гексен-2 (цис-транс) и додеканы ($G > 0,5$ молекул/100 эВ). Основным продуктом радиолиза циклогексана также является молекулярный водород и с заметными выходами

образуются также циклогексен и дициклогексил ($G \sim 2-3$ молекул/100 эВ). В отличие от гексана и циклогексана, ароматические углеводороды характеризуются высокой радиационной стойкостью. Выход водорода при радиолизе бензола составляет всего $G=0,039$ молекул/100эВ. Образование полимерных продуктов происходит более эффективно $G=1,1$ молекул/100эВ [8].

Из-за низкой электронной плотности ПХБ в составе трансформаторного масла они разлагаются только в реакциях активных частиц, образованных при радиолизе основных компонентов масла. Для примера ниже приводятся константы скорости конкурентных реакций атомов водорода с молекулами бензола, циклогексана и гексана [8].

$H + C_6H_{14} \rightarrow C_6H_{13} + H_2$	$k=1,5 \cdot 10^8 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$
$H + C_6H_{12} \rightarrow C_6H_{13}$	$k \sim 6 \cdot 10^7 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$
$H + C_6H_6 \rightarrow C_6H_7$	$k=1,8 \cdot 10^8 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$

Как видно, эти реакции характеризуются довольно высоким значением констант скоростей и в условиях преобладающей концентрации углеводородов, атомы водорода в основном расходятся в реакциях с ними.

Аналогичная ситуация имеет место с углеводородными радикалами – промежуточными частицами радиолиза компонентов трансформаторного масла. Они, скорее всего, гибнут в реакциях с молекулами углеводородов или в реакциях рекомбинации. Предположительно, что за превращения ПХБ молекул ответственны электроны, что представляется вероятным из-за высокого значения сродства атома к электрону. При облучении трансформаторного масла энергия излучения поглощенная молекулами алканов и циклоалканов передается к молекулам бензола из-за его относительного малой энергии возбуждения и при этом скорость их разложения уменьшается. Известно, что при радиолизе смесей алканов и бензола выходы молекулярных продуктов не подчиняются к закону аддитивности [8]

Наличие растворенного кислорода в трансформаторном масле при воздействии гамма излучения приводит к образованию углекислого газа и перекиси водорода, идентифицированные нами экспериментально.

На рисунке 2. представлены зависимости концентрации углекислого газа от поглощенной дозы при радиолизе ТХБ содержащего трансформаторного масла в присутствии нано- γ - Al_2O_3 и без её присутствия при разных концентрациях ТХБ. Как видно из рисунка 2. (а) концентрация образующихся CO_2 быстро растет с повышением дозы и достигает стационарную концентрацию при дозах ~ 4 кГр при концентрациях ТХБ в интервале 5-40 ppm. Аналогический ход кинетических кривых наблюдается также в присутствии нано- γ - Al_2O_3 (рисунок 2. (б)), но стационарные концентрации CO_2 меньше, чем радиолизе гомогенной системы ТХБ – трансформаторное масло, т.е. наличие нано- γ - Al_2O_3 приводит к уменьшению скорости реакции окисления масла.

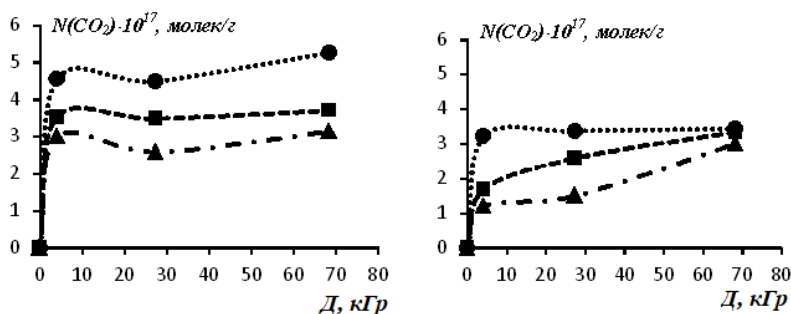


Рисунок 2. Зависимость концентрации CO_2 от поглощенной дозы а) при радиолизе ТХБ содержащего масла и б) ТХБ+ трансформаторное масло + 0.1 г нано- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (5- ppm (●), 15- ppm (■), 40- ppm (▲)).

Другом продуктом окисления является перекись водорода, дозная зависимость которой представлена на рисунке 3 а, б. Как видно, после резкого роста концентрации перекиси водорода до поглощённой дозы $\sim 30 \text{ кГр}$ её значения уменьшаются с повышением дозы, по-видимому, из-за участия перекиси водорода во вторичных реакциях.

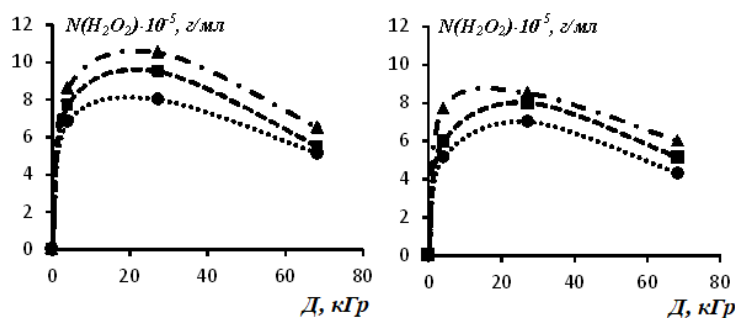


Рисунок 3. Зависимость концентрации H_2O_2 от поглощенной дозы а) при радиолизе ТХБ содержащего масла и б) ТХБ+ трансформаторное масло + 0.1 г нано- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (5- ppm (●), 15- ppm (■), 40- ppm (▲)).

Как в случае образования CO_2 скорость образования H_2O_2 так же уменьшается в присутствии нано- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в системе.

В таблице 1. Приведены значения радиационно-химические выходы CO_2 и H_2O_2 при радиолизе гомогенной смеси ТХБ содержавшего трансформаторного масла и гетерогенной системы вышеуказанной смеси в присутствии нано- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при различных исходных концентрациях ТХБ в пределах 5-40 ppm.

Таблица 1. Радиационно-химические выходы H_2O_2 и CO_2 при радиолизе систем ТХБ+ трансформаторное масло и ТХБ+ трансформаторное масло + 0.1 г нано- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

ТХБ, ppm	G , молек/100эВ			
	ТХБ+ трансформаторное масло (5 мл)		ТХБ+ трансформаторное масло (5 мл) + 0.1 г нано- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	
	CO_2	H_2O_2	CO_2	H_2O_2
5	1,78	4,7	1,26	3,55
15	1,39	5,4	0,66	4,11
40	1,18	6,0	0,47	5,42

Как видно, в радиолизе обеих систем радиационно-химический выход CO_2 уменьшается с ростом исходной концентрации ТХБ, хотя при наличии нано частиц значения радиационно-химического выхода CO_2 становятся меньше.

В отличие от CO_2 радиационно-химические выходы образования H_2O_2 растут с повышением исходной концентрацией ТХБ, но их значения меньше в присутствии $\text{нано-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Радиолиз трансформаторного масла в присутствии наночастиц гамма Al_2O_3 происходит по-другому. Такая смесь представляет собой двухфазную систему, состоящую из трансформаторного масла и находящихся на дне ампулы наночастиц Al_2O_3 . В этом случае радиационно-химические процессы происходят в гомогенной фазе на поверхности наночастиц и в адсорбированном слое. Согласно современным представлениям, воздействие гамма-излучение на Al_2O_3 приводит к образованию электронных (F^+ и F) и дырочных центров (V , V^+ , V^{2-}) [1]. Однако данные о роли этих частиц в радиолитическом разложении адсорбированных хлорароматических соединений отсутствуют, и эта проблема требует дополнительного исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При радиолизе обеих систем ($\text{ТХБ} + \text{трансформаторное масло}$ и $\text{ТХБ} + \text{трансформаторное масло} + 0,1\text{г нано-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) радиационно-химический выход CO_2 уменьшается с ростом исходной концентрации ТХБ, хотя при наличии нано частиц значения радиационно-химического выхода CO_2 становятся меньше. В отличие от CO_2 радиационно-химические выходы H_2O_2 растут с повышением исходной концентрацией ТХБ, но их значения меньше в присутствии $\text{нано-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Установлено, что кислотность масла увеличивается в обоих случаях, но присутствие $\text{нано-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводит к более сильному росту кислотности. В этом случае стационарная величина значения кислотности достигается уже при $D \approx 10$ кГр, то есть она достигается при ~ 7 раз меньше дозах. Кроме того, скорость увеличения кислотности растет с повышением концентрации ТХБ в трансформаторном масле, что обусловлено повышением скорости дехлорирования ТХБ при относительно его больших концентрациях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты. М: Наука, 1987, с. 448
2. Tajima N., Hasegawa J., Horioka K. An approach to of PCB-contaminated transformer oil using gamma radiolysis // Nuclear Science and Technology, 2008, v.45, pp.601-609
3. Seino S., Yomamoto T.A., Hashimoto K., Okuda S., Chitose N., Ueta S., Okitsu K. Gamma-ray irradiation effect on aqueous phenol solutions dispersing TiO_2 or Al_2O_3 nanoparticles // Rev. Adv. Mater. Sci., 2003, v.4, pp.70-74.
4. Zacheis G., Gray K., Kamat P. Radiolytic reduction of hexachlorobenzene in surfactant solutions: A steady state and pulse radiolysis study // Environ. Sci. Technol., 2000, v.34, No 16, pp.3401-3407.
5. Laoufi N.A., Tassalit D., Bentahar F. The degradation of phenol in water solution by TiO_2 photocatalysis in helical reactor // Global NEST Journal, 2008, v.10, №3, pp.404-418.
6. Искендерова З.И. Влияние наночастиц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ на радиолиз трансформаторного масла, содержащего примеси полихлорбифенила // Физика и химия обработки материалов, 2020, №1, с.20-25.
7. Липштейн Р.А., Шахнович М.М. Трансформаторное масло. М.: Энергоатомиздат, 1983, 296 с.
8. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Радиолиз газов и жидкостей. М.: Наука, 1986, 439с.

UOT-639.782.519.711

STUDY OF GERMINATION ABILITY OF HETEROMORPHIC SEEDS OF *CHENOPODIUM QUINOA* WILLD. ACCESSIONS INTRODUCED IN MARGINAL LANDS OF KUR-ARAZ LOWLAND (AZERBAIJAN)

KHATIRA H. GASIMOVA

Institute of Botany, Azerbaijan National Academy of Sciences,

Badamdar 40, Baku, AZ1004, Azerbaijan

xatira1987@gmail.com

ABSTRACT

In the course of the study, the germination ability of heteromorphic seeds of 5 varieties of *Chenopodium quinoa* Willd. was studied depending on their size (small and large) and color variety (light and brown). Germination of seeds was carried out in an incubator at a temperature of 20-25°C under laboratory conditions 2 years after collecting seeds from the experimental field. Seedlings were counted daily 14 days before sowing, and normal and abnormal germination rates were calculated. Studies have shown that light and brown large and small heteromorphic Q3 seeds have the same germination capacity. Variety Q5 showed higher germination of small brown seeds. Despite the fact that the Q4 seeds differed from other seeds in their large size, their germination rate was low. The results show that high germination of seeds depends on storage conditions, quality, size and color, as well as the thickness of the seed coat.

Key words: *Chenopodium quinoa* Willd., heteromorphism, seed germination, seed size, seed color

KÜR-ARAZ OVALIĞININ (AZƏRBAYCAN) AZMƏHSULDAR TORPAQLARINDA INTRODUKSIYA OLUNMUŞ *CHENOPODIUM QUINOA* WILLD. SORTLARININ HETEROMORF TOXUMLARININ CÜCƏRMƏ QABİLİYYƏTİNİN ÖYRƏNİLMƏSİ

XÜLASƏ

Tədqiqat zamanı *Chenopodium quinoa* Willd. növünün 5 sortunun heteromorf toxumlarının ölçülərinə (kiçik və böyük) və rəng müxtəlifliyinə (açıq və qəhvəyi) görəcərmə qabiliyyəti öyrənilmişdir. Toxumların cücərmə qabiliyyəti toxumlar təcrübə sahəsindən toplanıldıqdan 2 il sonra laboratoriyaya şəraitində 20-25°C temperaturda inkubatorada aparılmışdır. Cücərtilər toxum əkildikdən 14 gün ərəfəsində gündəlik olaraq sayılmış, normal və abnormal cücərmə faizi hesablanmışdır. Tədqiqat göstərdi ki, Q3 sortunun açıq və tünd rəngli böyük və kiçik heteromorf toxumları eyni cücərmə qabiliyyətinə malikdir. Q5 sortu isə kiçik tünd rəngli toxumları daha yüksək cücərmə qabiliyyəti nümayiş etdirmişdir. Q4 sortu toxumu digər toxumlardan ölçüsünün böyük olmasına görə fərqlənməsinə baxmayaraq aşağı cücərmə faizi göstərmişdir. Nəticələr göstərir ki, toxumun yüksək cücərmə qabiliyyəti onun saxlanma şəraitindən, keyfiyyətindən, ölçü və rəngindən, toxum qabığı qalınlığından asılıdır.

Açar sözlər: *Chenopodium quinoa* Willd., heteromorfizm, toxumun cücərməsi, toxum ölçüsü, toxum rəngi

ИССЛЕДОВАНИЕ ВСХОЖЕСТИ ГЕТЕРОМОРФНЫХ СЕМЯН СОРТА *CHENOPODIUM QUINOA* WILLD., ИНТРОДУЦИРОВАННЫХ В МАРГИНАЛЬНЫЕ ПОЧВАХ КУРА-АРАЗСКОЙ НИЗМЕННОСТИ (АЗЕРБАЙДЖАН)

РЕЗЮМЕ

В ходе исследования изучали способность к прорастанию гетероморфных семян 5 сортов *Chenopodium quinoa* Willd. в зависимости от их размера (мелкий и крупный) и цветового разнообразия (светлый и коричневый). Проращивание семян проводили в инкубаторе при температуре 20-25°C в лабораторных условиях через 2 года после сбора семян с опытного поля. Всходы подсчитывали ежедневно за 14 дней до посева, а также рассчитывали нормальную и ненормальную всхожесть. Исследования показали, что светлые и темные большие и мелкие гетероморфные семена Q3 имеют одинаковую всхожесть. Сорт Q5 показал более высокую всхожесть мелких темных семян. Несмотря на то, что семена Q4 отличались от других семян своим большим размером, их всхожесть была низкой. Результаты показывают, что высокая всхожесть семян зависит от условий их хранения, качества, размера и цвета, а также толщины семенной оболочки.

Ключевые слова: *Chenopodium quinoa* Willd., гетероморфизм, всхожесть семян, размер семян, цвет семян.

INTRODUCTION. Quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) is a pseudocereal cultivated in the Andes region for thousands of years for its highly nutritive grain. It is known to grow well under extreme ecological conditions including drought and soil salinity, making it important for diversification of future agricultural systems [1]. Its grains are rich in minerals (K, Ca, P, Mn, Zn, Cu, Fe and Na), dietetic fibers and vitamins C and E [2; 3]. These nutritional qualities have turned quinoa into a reference crop, adaptable to various worldwide growing conditions becoming an option to increase food security [4; 5].

Seed is the most important component in crop establishment, with direct impact on crop performance and productivity [6; 7], and the seed research on quinoa is rather incipient. In contrast to other cereals like bulgur, Indian wheat and amaranth, studies of the morphological and color features of *C. quinoa* seeds are very scarce [8; 9]. In the *Chenopodium* species, were noted seeds of different quality in terms of maturity, germination, germination energy, and dormancy. Seed heteromorphism has been studied in detail in *C. album*; this species develops seeds of 3 types, different in shape (flat, less flattened, almost spherical), color (light brown or black), the presence or absence of gloss, the thickness of the seed coat [10; 11].

In the course of evolution, the ability of some plant species to produce different types of seeds in a single plant, i.e. seed heteromorphism, has been mostly observed in those species distributed in semi-arid, saline and other unfavorable environments [12; 13]. Heteromorphic seeds often differ in colour, shape and mass, and are frequently accompanied by differences in dispersal, germination characteristics, dormancy behaviour, ability to persist in a seed bank and seedling growth [14]. Heteromorphism of fruits and seeds in size and color was noted for all varieties grown in KES, except for Q1, in which both large and small seeds are light, but the seed coat is often two-colored, with brown spots. The biology of seed germination is a part of the general biology of the plant, reflecting its formation and development in connection with environmental factors. The fruits and seeds of the Amaranthaceae species differ by biology of seed germination [15; 9, p.7]. The main purpose of the study in this article is to determine the germination rate of small and large light and brown *C. quinoa* seeds.

Material and methods

Study area. This experiment was carried out in Kurdamir Experimental Station (KES) of the Institute of Botany, ANAS, located on the right side of BakuTbilisi highway, in the middle part of Kur-Araz lowland, 7 m a. s. l., during 2015-2018. In Azerbaijan quinoa was firstly planted in KES in 2015. The laboratory experiments and trials were also conducted in the greenhouse of the Institute of Botany to clarify the relevant mechanisms (Fig. 1). Soil has clay heavy texture, mostly moderate to high salinity ($EC=6-12$ dS m^{-1}) with chloride- sulphate type, low organic matter ($< 12-15$ ppm) content. Soil had high swelling potential due to montmorillinitic clay minerals and low structure stability. Volumetric water content for field capacity and wilting point were 0.42 g g^{-1} and 0.23 g g^{-1} . Shallow water (1.5-2.1) with mineralization 5-14 g l^{-1} was available.

Planting of *C. quinoa* accessions. Quinoa plant germplasm - five selected salt tolerant quinoa lines marked as Q1, Q2, Q3, Q4, Q5 were obtained from International Center for Biosaline Agriculture (ICBA). Each accession was planted in six field trials. The plot size was 2 x 3 m, and distances between plots in two directions were 1.2 m and 2 m. The distance between the rows was 60 cm, depth of planting was 1 cm, density of seedling was two seeds per cell 98 per plot as recommended by ICBA. All trials were conducted in three replications. The plots were hand harvested when seeds were at physiological maturity and contained 20 to 30% water [16; 17].

After processing, they were stored in Kraft paper bags under refrigerator condition at 3°C for periods of 2 years. Prior to germination testing, small and large seeds of Q1-Q5 KES accessions stored in the refrigerator were determined by dimensions. To do this, a collection of 3 repetitions of 100 seeds of each variety was scanned using an Epson scanner and measured with an ImageJ [18] and GrainScan [19] programs. Statistical analysis of the results obtained with the ImageJ program was conducted in Excel 2016. For the germination tests, Petri dishes were cleaned and rinsed with distilled water, and were autoclaved at 120°C to minimize contamination. Seeds were selected and manually graded to eliminate any that were damaged or deformed. We evaluated four replicates of 50 white and brown seeds (large and small seeds) for germination. It should be noted that the amount of brown seeds is many times less than the white ones. For germinate test we used Agar method [20]. Prepared agar pour into the labelled Petri dishes (9sm diameter). The thickness of the substrate should be twice the thickness of the seeds. Then the seeds arranged equidistantly on the surface of the agar. Covered the dishes with their lids and placed them in an incubator maintained at the recommended temperature for the species. The experimental treatments included alternating temperatures of 25°C (day) and a controlled temperature of 20°C under darkness.

Results and discussion

The morphological characteristics (diameter) of Q1-Q5 KES white seeds were determined by ImageJ analysis, and according to the results of the analysis, the seeds of different varieties of Quinoa are heterogeneous. The seeds were divided into 4 groups according to their size and percentages were determined (Table 1). As can be seen from the table, seeds of Q1, Q2 and Q3 have a diameter of 2-2.50 mm, seeds of Q4 and Q5 - 2.50-3 mm, and only seeds of Q4 variety larger than 3 mm in diameter have a higher yield. Quinoa seeds presented an average diameter of 2.05 mm and average width of 1.07 mm, characterized as a round and flat seed [21]. Spehar & Santos (2002) [22] observed that quinoa seeds have a cylindric, flattened shape and size varying from 2 to 2.5 mm diameter and 1.2 to 1.6 mm width, corroborating with the results of this study. Medina have also reported a major diameter of 2.55 mm and a minor diameter of 2.46 mm for the Kamiri and Blanca de Juli varieties [23]. All these reported studies established that quinoa seeds were variable in shape and size.

Table 1. Size of seeds used in the study.

Accessions	Seed size (diameter)			
	0,6-2 mm	2-2,50 mm	2,50-3 mm	3<mm
Q1	16	76	8	0
Q2	31	69	0	0
Q3	6	62	31	1
Q4	1	22	43	34
Q5	2	46	52	0

Seed germination is the crucial stage in life cycles of many plant species and for the annuals growing in unpredictable environments, the germination strategy may be the most significant factor determining seedling survival and the maintenance of their populations from one year to the next [24; 25].

Germination percentage of seeds was carried out on large and small white seeds, the results of which are clear from the graphs below. Q5 is higher (56%), Q2 and Q3 are equal (46%) for normal germination of large seeds. In Q4 abnormal (24%) germination was higher than normal (16%) germination, while in Q1 there was no normal germination (0%) (Fig.1 B). Germination of

small seeds Q5 (60%) has a higher percentage of germination than large seeds. In Q2 and Q3, normal germination is more than abnormal germination, while in Q4, germination is lower than normal germination as before. 7% abnormal germination is observed in Q1 (Fig.1 A). Large seeds often have high reserve mass which is stored in the embryo and/or endosperm, consequently, seedlings derived from large seeds are usually larger and may have higher seed output [12; 26]. The variation in dormancy level between heteromorphic seeds also exerts influence by extending the germination period of these species and the formation a seed bank for the long-term recruitment of seedlings [27; 28].

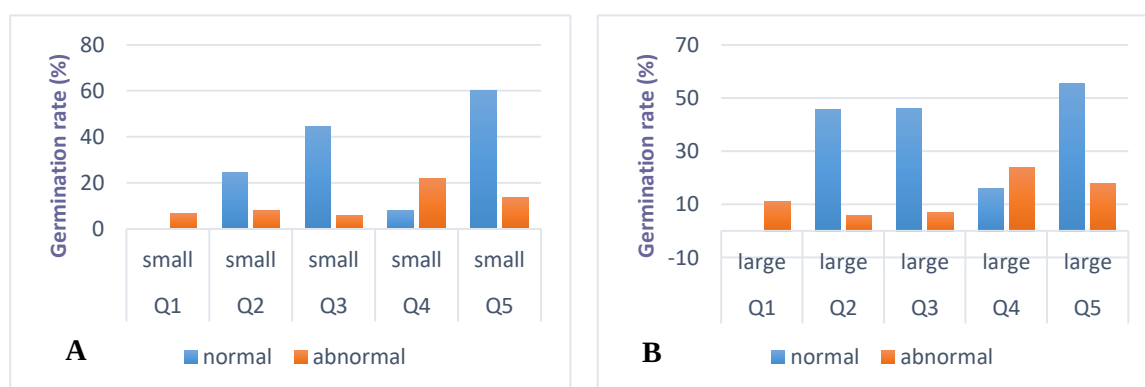


Fig 1. Germination rates light small (A) and large (B) seeds of Q1-Q5 KES accessions in laboratory conditions (20-25°C)

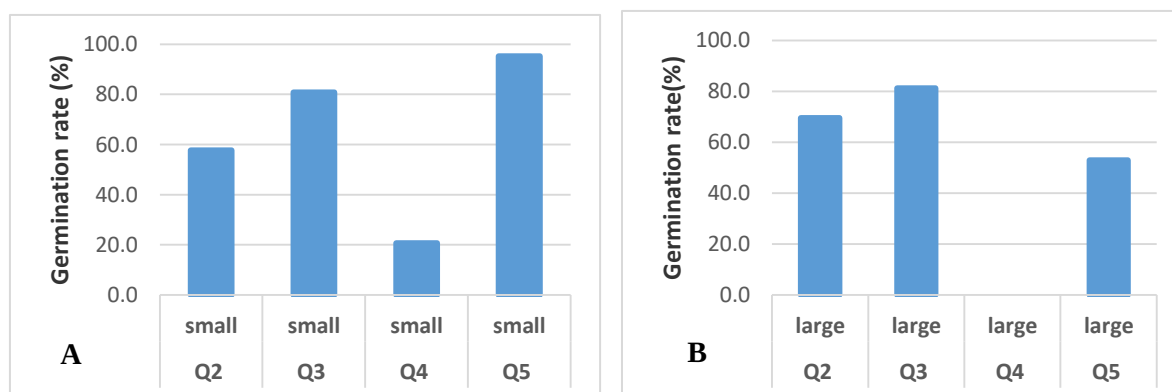


Fig 2. Germination rates brown small (A) and large (B) seeds of Q2-Q5 KES accessions in laboratory conditions (20-25°C)

Germination percentage of seeds was carried out on large and small dark (brown) seeds, the results of which are clear from the graphs below. Normal large-scale germination was observed in brown seeds at the end of 6 days. Large seeds Q3 (81.3%) have higher normal germination than Q2 (69.5%) and Q5 (52.9%). Accession Q4 (0%) without germination. Germination of small dark seeds in Q5 variety (95.2%) has a higher percentage of germination than in large seeds, as well as in light seeds. Dark small (80.8%) and large (81.3%) Q3 seeds almost showed similarity germination. Normal germination was observed in accession Q2 (57.7%), and abnormal germination was observed in variety Q4 (10.3%). Dark seeds were not found in accession Q1 (Fig.2 A, B).

In conclusion, this study showed that the heteromorphic seeds of *C. quinoa* have different germination rates. Studies show that the light and dark large and small seeds of Q3 have the same germination rate, while the light and dark large seeds of Q2 have a high germination rate. According to the results of the ImageJ and germination analysis, the seeds of Q4 variety showed

a low germination rate despite being larger than other varieties. At the same time, germination was not observed in large brown seeds. Small brown and light colored seeds of Q5 accession showed high germination capacity than that large seeds. From this it can be concluded that in order to have a high germination rate, it is not enough to have a large seed, and it is important to have a high quality seed. The most obvious morphological differences between heteromorphic seeds are often in their seed coat structure and seed size. Thickness of the seed coat plays an important role in germination, as it may restrict water uptake and/or gas diffusion, and prevent radicle protrusion [29; 30]. According to previous results seeds of quinoa Q1, Q3, Q4, Q5 accessions provided for sowing had high laboratory germination (71-85%), except for sample Q2 (0%). Freshly collected seeds of all samples, including Q2, sown in Petri dishes under laboratory conditions at room temperature (24-25 °C) began to germinate after 7 hours and showed high germination rate (95-100%) through 16 hours [17]. The reason for the short dormancy of the seeds are, apparently, the peculiarities of metabolic processes. This type of dormancy is shallow endogenous physiological and is characteristic of many members of the Amaranthaceae family [31; 32]. A comparative analysis of the studies shows that the presence of seeds of brown large accessions Q2, Q3, Q5 (KES) is higher than in light seeds. It should be noted that although both light and brown colored seeds used for germination testing had the same shelf life, higher germination was observed in brown colored seeds. According to the literature, brown seeds seem to be more advantageous in harsh and unpredictable conditions [12], thus production of a high proportion of the brown morph may have an adaptive value in semi-arid environments. Based on the cited literature and the results obtained, it can be said that the percentage of seed germination depends on the size and color of the seed, the thickness of the seed coat, the quality of the seed, the shelf life and conditions [33; 34; 35]. Seed heteromorphism is thought to be a selective advantage for plant species inhabiting harsh and heterogeneous areas and to enable such species to allocate limited resources to different seed types in response to variable environments.

REFERENCES

1. N.K. Rao and M. Shahid. *Quinoa- A Promising New Crop for the Arabian Peninsula*, American-Eurasian Journal of Agricultural and Environmental Sciences, Vol.12, No.10, p. 1350-1355, 2012
2. I. Dini, G.C. Tenore, A. Dini. *Antioxidant compound contents and antioxidant activity before and after cooking in sweet and bitter Chenopodium quinoa seeds*, LWT - Food Science and Technology, Vol. 43, No.3, p.447-451, 2010
3. E. Pereira, C. Encina-Zelada, L. Barros, U. Gonzales-Barron, V. Cadavez, & I.C.F.R. Ferreira *Chemical and nutritional characterization of Chenopodium quinoa Willd. (quinoa) grains: A good alternative to nutritious food*, Food Chemistry, Vol.280, p.110-114, 2019
4. Oficina Regional para América Latina y el Caribe. *La quinua: cultivo milenario para contribuir a la seguridad alimentaria mundial*, FAO, Bolivia. 2011
5. D. Bazile, C. Pulvento, A. Verniau, M.S. Al-Nusairi, D. Ba, J. Breidy, L. Hassan, M.I. Mohammed, O. Mambetov, M. Otambekova, N.A. Sepahvand, A. Shams, D. Souici, K. Miri, S. Padulosi. *Worldwide Evaluations of Quinoa: Preliminary Results from Post International Year of Quinoa FAO Projects in Nine Countries*, Frontiers in Plant Science, Vol.7, p.850, 2016
6. M.R.Q. Azevedo, J.P.G. Gouveia, D.M.M. Trovão. *Influência das embalagens e condições de armazenamento no vigor de sementes de gergelim*, Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, Vol.7, No.3, p.519-524, 2003
7. Flívia Fernandes de Jesus Souza, Julia Emanuela Almeida de Souza, N.O.S. Souza, Carlos Roberto Speha1 and Thais Fernandes de Jesus. *Standardizing germination tests for quinoa seed*, African Journal of Agricultural Research Vol. 12, No.3, p. 155-160, 2017

8. M. Bayram. *Determination of the sphericity of granular food materials*, Journal of Food Engineering, Vol.68, p.385–390, 2005
9. Ranran Liu, Lei Wang, Mohsin Tanveer and Jie Song. *heteromorphism: An important adaptation of halophytes for habitat heterogeneity*, Frontiers in Plant Science, Vol. 9, No.1515, p.1-10, 2018
10. P.E. Levina. *Ekologiya i morfologiya plodov*, L.: Nauka, 160 p., 1987 [In Russian]
11. A.P.Sukhorukov, M. Zhang. *Fruit and Seed Anatomy of Chenopodium and Related Genera (Chenopodiaceae, Chenopodiaceae/ Amaranthaceae): Implications for Evolution and Taxonomy*, PLOS ONE, Vol.8, No.4, 2013
12. E. Imbert. *Ecological consequences and ontogeny of seed heteromorphism*, Perspectives in Plant Ecology Evolution and Systematics, Vol.5, p.13–36, 2002
13. L.D. Leverett, and C.L.Jolls. *Cryptic seed heteromorphism in Packeratomentosa (Asteraceae): differences in mass and germination*, Plant Species Biology, Vol.29, 169- 395 180, 2014
14. B.Manda'k, P. Pys'ek. *Fruit dispersal and seed banks in Atriplex sagittata: the role of heterocarpy*, Journal of Ecology, Vol.89, p. 159–165, 2001
15. A.AButnik. *Chenopodiaceae Vent. Sravnitelnaya anatomiya semyan*. p.77-83, 1991. [In Russian]
16. Kh.H.Gasimova, E.K.Husiyev, V.M.Ali-zade. *The potential for developing non-traditional and traditional forage plants for the salt-affected areas of Kur-Araz lowland*. Transactions of the Institute of Molecular Biology & Biotechnologies, ANAS, Vol.2, p.21- 25, 2018
17. Kh.H.Gasimova, V.M.Ali-zade, D.M.Yusupova, K.N.Toderich, T. Rakhimova. *Comparative studies of reproductive biology, seed morphology and anatomy of new salt tolerant accessions of Quinoa (Chenopodium quinoa Willd.) introduced in Kur-Araz lowland (Azerbaijan)*, Plant & Fungal Research, Vol.2, No.2, p. 31-40, 2019
18. W. Medina, O. Skurtysb, J.M. Aguilera. *Study on image analysis application for identification Quinoa seeds (Chenopodium quinoa Willd) geographical provenance LWT - Food Science and Technology*, Vol. 43, p.238–246, 2010
19. A. P Whan, A. B Smith, C. R Cavanagh, J. F. Ral, L. M Shaw, C.A Howitt and L.Bischof. *GrainScan: a low cost, fast method for grain size and colour measurements*, Plant Methods, Vol.10, No.23, p.1-10, 2014
20. N. K. Rao, J.Hanson, M. E.Dulloo, K.Ghosh, D.Nowell and M.Larinde. *Manual of Seed Handling in Genebanks Handbooks for Genebanks*, Biodiversity International, Rome, Italy, No. 8, pp.147, 2006
21. D. B. Rodrigues, J. A. Cavalcante, A. S. Almeida, C. A. Nunes, A.Flávia A. Serrão, L.H.Konzen, A. S. Suñé& L.V.M.D. Tunes. *Seed morphobiometry, morphology of germination and emergence of quinoa seeds 'BRS Piabiru' An Acad Bras Cienc*, Annals of the Brazilian Academy of Sciences, 92 (Suppl. 1), p.1-10, 2020
22. C.R Spehar and R.L.B. Santos. *Quinoa (Chenopodium quinoa Willd.) BRS Piabiru: alternativapara diversificaros sistemas de produzo de grzos*. Pesquisa Agropecuária Brasileira, Vol.37, No.6, p. 889-893, 2002.
23. W. T. Medina. *Determinacio'n de las propiedadesfi'sicas, meca'nicas y termale de dos variedades de Quinua (Chenopodium quinoa Willd.)*, Magister Engineering thesis in Agricultural Engineering, University of Concepcio'n, Chile, 2001.
24. Keiffer C.H, Ungar I.A. *The effects of extended exposure to hypersaline conditions on the germination of five inland halophytes species*, American Journal of Botany, Vol.84, No.1, p. 104–111, 1997
25. J.M.Filho. *Fisiologia de sementes de plantascultivadas (2ed.)*. Londrina, PR: Abrates, 659p., 2015
26. B.Manda'k, P.Pys'ek. *How does seed heteromorphism influence the life history stages of Atriplex sagittata (Chenopodiaceae)?*, Flora - Morphology, Distribution, Function Ecology of Plants, Vol.200, No.6, p. 516–526, 2005
27. I.A.Ungar. *Population ecology of halophyte seeds*.The Botanical Review, Springer, Vol.53, p. 301– 344, 1987
28. C.C.Baskin, J.M. Baskin. *Variation in seed dormancy and germination within and between individuals and populations of a species*, In: Baskin CC, Baskin JM, eds. *Seeds: ecology, biogeography, and evolution of dormancy and germination*, SanDiego, CA: Academic Press, 2nd edn., p.277–373, 2014
29. Y. Mohamed-Yasseen, S.A.Barringer, W.A.Splittstoesser, S.Costanza. *The role of seed coats in seed viability*, The Botanical Review, Springer, Vol.60, p. 426–439, 1994
30. N.Li, Y. Li. *Maternal control of seed size in plants*, Journal of Experimental Botany, Vol. 66, No.4, p.1087–1097, 2015

31. G.Gintzburger, K.N.Toderich, B.K.Mardonov, M.M.Makhmudov. *Rangelands of arid and semiarid zones of Uzbekistan*. CIRAD-ICARDA Publisher, France, 478p., 2003
32. D.Bazile, H.D.Bertero, C. Nieto (eds). *State of the art report on Quinoa around the world in 2013* (Rome: FAO and CIRAD), 603 p., 2015
33. J.L.Harper. *Population biology of plants*, London: Academic Press., 900p., 1977
34. Jing Cao, Ling Chen, Juan Wang, Jiajia Xing, XiuyunLv, Tayier Maimaiti jiang and Haiyan Lan. *Effects of genetic and environmental factors on variations of seed heteromorphism in Suaeda aralocaspica*, AoB PLANTS, Vol. 12, No. 5, 2020
35. Elsa Helena Manjarres Hernández, Ana Cruz Morillo Coronado, Wendy Lorena Reyes Ardila, *Seed quality of 22 quinoa materials (Chenopodium quinoa Willd.) from the department of Boyacá*1 Revista Ceres, Viçosa, Vol. 67, No.4, p. 306-314, 2020

UOT: 581.02.132

EFFECT OF PROTEIN SYNTHESIS BLOCATORS ON PHOTOSYSTEM II ACTIVITIES RECOVERY AFTER WHEAT SEEDLINGS BY HEAVY METALS TREATMENT

GANIYEVA R.A., ATAKISHIYEVA S.A., BAYRAMOVA S.A., GASANOV R.A.¹

Institute of Botany, National Academy of Sciences of Azerbaijan, Badamdar highway,
40, AZ 1004, Baku, Azerbaijan,
SevincAtakisiyeva@gmail.com

¹Department of Biophysics and Molecular Biology, Baku State University
acad. Zahid Khalilov st. 23, AZ 1148,
Baku, AZERBAIJAN
ra38hasan@gmail.com

ABSTRACT

The lincomycin and chloramphenicol action on activity of electron transport chain of PS II was studied. The investigations were conducted on etiolated seedlings of *Triticum aestivum* L. having an enhanced content of reactive oxygen forms generated by Cd²⁺ and Co²⁺ ions at toxic concentrations. The experimental seedlings were transported to water medium and to medium containing a blocators. It was shown that in water medium in experimental seedlings the restoration of PS II activity was observed, the presence of blocators sharply suppressed an activity of ETC of PS II. The lincomycin action was insignificant and was mentioned only under presence of Co²⁺ ions.

It is assumed that chloramphenicol blocking a resynthesis of proteins lead to disbalance between inactivation and new centers resynthesis.

Key words: photosystem II, transport electrons, fluorescence, heavy metals, chloramphenicol, lincomycin.

ЭФФЕКТ ИНГИБИТОРОВ БЕЛКОВОГО СИНТЕЗА НА ВОССТАНОВЛЕНИЕ АКТИВНОСТИ ФС II ПОСЛЕ ДЕЙСТВИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

РЕЗЮМЕ

Определяли действие линкомицина и хлорамфеникола на активность электрон транспортной цепи ФС II. Исследования проводили на листьях этиолированных проростков *Triticum aestivum* L. имеющих повышенное содержание реактивных форм кислорода генерируемых ионами Cd²⁺ и Co²⁺ в высоких токсических концентрациях. Наблюдалось падение ФС II опытных проростков в воде в течении и присутствии блокаторов. Опытные проростки переносились в водную среду и в среду содержащую блокаторы. Показано, что в водной среде в опытных проростках наблюдалось восстановление активности ФС II тогда как присутствие блокаторов резко подавляло активность ЭТЦ ФС II. Действие линкомицино было незначительно и выразилось лишь в присутствии с ионов Co²⁺.

Предполагается, что хлорамфеникол блокируя ресинтез белков, приводит к дисбалансу между инактивацией и синтезом новых центров.

Ключевые слова: фотосистема II, транспорт электрона, флуоресценция, тяжелые металлы, хлорамфеникол, линкомицин.

AĞIR METALLARIN TƏSİRİNDƏN FS II-NİN AKTİVLİYİNİN BƏRPASINDA ZÜLAL SİNTEZ İNGİBİTORLARININ EFEKTİ

XÜLASƏ

FS II-nin elektron nəqliyyat zəncirinin aktivliyinə linkomisin və xloramfenikolun təsiri müəyyən olunmuşdur. Tədqiqatlar yüksək qatılıqlı toksiki Cd²⁺ və Co²⁺ ionları ilə generasiya olunmuş oksigenin reaktiv formaları ilə zəngin olan etilə olunmuş buğda cücərti yarpaqlarında (*Triticum aestivum* L.) aparılmışdır. FS II-nin ENZ-nin aktivliyinin

zəifləməsi müşahidə olunur. Təcrübi cücərtilər su mühitinə və blokator mühitinə yerləşdirilir. Göstərilmişdir ki, su mühitində təcrübi cücərilərdə FS II-nin aktivliyinin reduksiyası, lakin blokatorlar olan mühitdə isə FS II-nin ENZ-nin aktivliyinin dərhal zəifləməsi müşahidə olunur. Linkomisinin təsiri cüzi olub, yalnız Co^{2+} ionunun iştirakı ilə ifadə olunur.

Fərz edilir ki, xloramfenikol zülalın resintezini bloklaşdırır, inaktivasiya və yeni mərkəz sintezləri arasında disbalansa səbəb olur.

Açar sözlər: fotosistem II, elektron nəqliyyatı, flüoressensiya, ağır metallar, xloramfenikol, linkomisin.

Introduction

The abiotic stresses affects to all processes of plant photosynthesis and in response it the formation of oxidative stress is observed. The decline of photosynthetic activity is known to be due lipids peroxidation, damage of proteins, nucleic acids and accordingly a damage of thylakoid membrane [1; 2]. The reactive forms of oxygen generating under oxidative stress, accumulated in chloroplasts influenced, in the first turn to function of PS II and on its main manganese complex – $\text{Mn}_4\text{O}_5\text{Ca}$ -cluster [3; 4]. The D_1 protein being core of membrane protein complex of reaction complex of PS II undergoes fast light-dependent turnover, that made of PS II state unstable to stress factors [5; 6; 7; 8]. The fall of PS II activities is regards as result of balance violation between its restoration and damage. These processes in intact cells take place simultaneously [9; 10; 11]. The optimal rate of photosynthesis realized at limited range of light intensities. The light energy absorbed by photosynthetic apparatus is not fully scale used by photochemical reactions. This leads to disbalance between absorbed light quant and its realization in the photosynthesis. The generation of $^*\text{O}_2$, O_2^- and H_2O_2 are quickly accelerated, given state in plant organism is observed under action of other stress factors [12].

The stresses induced by heavy metals (HM) suppressed the photosynthetic effectivity on several levels [13; 14]. HM, included to photosynthetic ways of electrons transport on many points influenced on photochemical activity of electrons transport [15]. In the case when electrons transport exceeded of needs normal metabolism molecular oxygen is restored to reactive form, inducing oxidative stress [16]. ROS target is thought to be D_1 protein that realized primary functions of charge separation and discharge of electron of reaction center chlorophyll. ROS blocked the D_1 protein synthesis *de novo* on the protein translation level [17; 18; 19]. The degradation and resynthesis of D_1 protein is a processes significantly fast in comparison with other thylakoid proteins and it is impossible to detect of new synthesized proteins involment in chloroplasts to restoration of photosynthetic activity [20]. For these question widely are used the protein synthesis blockade such as chloramphenicol, that join with big subunit 70S of ribosome blocked its peptidyl-transferase activity or lincomycin – an inhibitor chloroplast-encoded protein synthesis [21; 22].

The given paper to envisaged the definition of protein synthesis block role in restoration of PS II ETC under raised content of ROS.

Material and methods

Object. The 7-8 days of etiolated wheat seedlings (*Triticum aestivum* L.) greening 24 h on periodic illumination (250 mkV/sm^2) were used in experiments. Seedlings were grown in water medium at factorostate conditions.

Experimental conditions. Seedlings with unformed structure of chloroplast were submitted to HM toxic action in order to create an oxidative stress and enhanced content of ROS in cells of

plant with aim: 1) The seedlings were incubated during 48 h in dark and 24 h on light in solution containing a) CdCl_2 (10^{-3}M); b) CoCl_2 (10^{-3}M); 2) for determination of restoration degree of ETC PS II these seedlings were transferred to water on 24 h; 3) for determination the role of synthesis of chloroplast proteins block at restoration of ETC the seedlings were transferred to 5 and 24 h to solutions containing a) chloramphenicol ($10\mu\text{g/ml}$); b) lincomycin ($100\text{ ml water}/300\text{ mg/ml}$).

Method: The functional activity of PS II was evaluated on the base of induction transitions of kinetic curves of delayed light fluorescence in millisecond range (msec DF Chl *a*), reflecting of partial reactions of electron transport chain of chloroplast PS II [23].

The measurements were conducted on fluoremeter included phosphoroscope such way that excitation was following by 1.25 ms of dark and 0.3 ms of registration of delay light emission.

Results.

In the leaves of etiolated seedlings, greening during 24 h the activity of ETC of PS II was smaller than in mature leaves (Fig. 1). The structure of chloroplast such seedlings not formatted fully and has the remainders of prolamellar body, that are the signs of etioplasts [24]. To create in chloroplasts the increased content of ROS the etiolated seedlings were incubated in solutions containing Cd^{2+} and Co^{2+} during 48 h in dark and 24 h on light. The changes of induction transitions on kinetic curve of msec DF Chl *a* shows on destabililation of ETC of PS II on donor (f.ph) and acceptor side (sl.ph). The f.ph value was decreased on 2.3 time under Cd^{2+} action and on 1.9 time under action of Co^{2+} (Fig. 1).

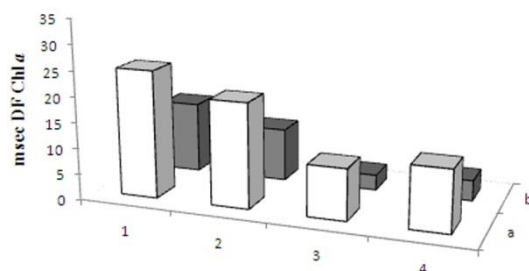


Fig. 1. The change of donor (f.ph – a) and acceptor (sl.ph – b) sides of electron transport chain of PS II in seedlings leaves 1) control; 2) etiolated (24 h on illumination); 3) etiolated, incubated (24 h) in Co^{2+} solution; 4) and in Cd^{2+} solution.

For determination of possible restoration of ETC in seedlings, treated by Cd^{2+} and Co^{2+} their incubation in water medium without HM was carried out. The restoration of ETC activities after 5 h of incubation was determined on induction curves. In case of Cd absence the f.ph value increased to 1.1 time and value of sl.ph to 1.2 times. Under incubation of experimental seedlings in water medium at the absence of Co^{2+} the activity of f.ph was restored after 5 h on 1.8 times and sl.ph – to 1.4 times. After 24 h incubation the increase only sl.ph on 1.8 time was observed (Fig. 2).

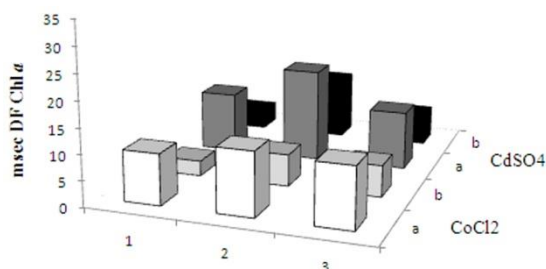


Fig. 2. Activity changes of electron transport chain of PS II (f.ph– a; sl.ph – b) in leaves of etiolated seedlings incubated in solution: 1) Co^{2+} and Cd^{2+} , greening for 2 h; 2) incubated at water for 5 h; 3) for 24 h.

The restoration of ETC activity of PS II was determined under presence of protein synthesis blocators. Under incubation of tested seedlings in chloramphenicol solution on the induction curve of msec DF Chl *a* the drop of ETC activity after 5 h on donor side (2.7 time) and acceptor side (2.5 times) in presence of Co^{2+} was recorded. The decrease of f.ph value was found to be 2.9 times, value of sl.ph – on 2.5 time. The some rise of sl.ph after 5 h incubation in presence of Cd^{2+} was mentioned, that decreased to 24 h to 2.9 times (Fig. 3).

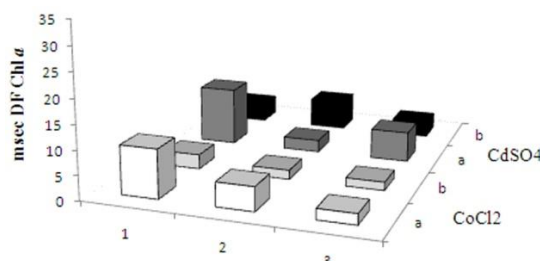


Fig. 3. Changes of activity electron transport chain of PS II (f.ph– a; sl.ph – b) in leaves of etiolated seedlings submitted to action 1) Co^{2+} and Cd^{2+} at presence and absence of lincomycin; 2) after 5 h; 3) after 24 h.

At incubation of tested seedlings in lincomycin solution an effect of fall the activity of ETC, observed at action of chloramphenicol was absent.

The state of ETC activity at this case was identical to seedlings, incubating in water without HM (Fig. 4). Increasing of f.ph and sl.ph was observed at all variants.

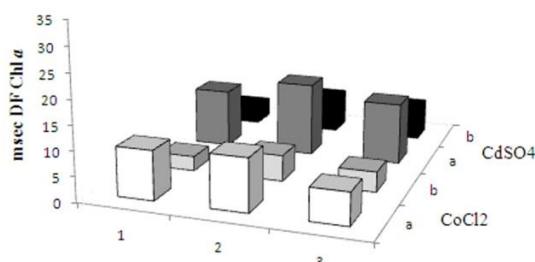


Fig. 4. The activity changes of electron transport chain of PS II (f.ph– a; sl.ph – b) in leaves of etiolated seedlings, subjected to action 1) Co^{2+} and Cd^{2+} at presence and absence of chloramphenicol; 2) after 5 h; 3) after 24 h.

Discussion

Action of Cd^{2+} and Co^{2+} on seedlings with unformed structure of chloroplasts caused an inactivation of PS II. The toxicity of Cd^{2+} is known to cause the loss to certain degree an activity of donor side of ETC. It is in accordance with available data that the damage sites of Cd^{2+} at the PS II chain is in the main its donor side [25; 26; 27]. The observed greatest fall of acceptor side activity of ETC. Under action of Co^{2+} is accordance with assumption that target for its inhibiting side is determined of acceptor side of PS II [28; 29]. The oxidative stress induced by HM, generated ROS leads to formation of longliving P680^{+*} and TyrZ radicals that damaged their protein surrounding weakened an electron transport between P680^{+} and TyrZ. Apart of this ROS disturbing of acceptors Q_A - Q_B function leads to formation of singlet oxygen and inactivation of acceptor side of PS II [30; 31; 32]. In seedlings subjected to action of Cd and Co under incubation in water without HM the restoration of fluorescent characteristics was observed. At the case of absence in medium of Cd^{2+} greatest restoration of fluorescent characteristics was observed. The greatest restoration of activity of ETC was obtained at the case of Cd^{2+} absence in medium. The leaves having more high organization of internal membranes are highly sensitive to Cd^{2+} toxicity than developing seedlings. For Co^{2+} fast accumulation in all compartments of plant cell is characteristic.

The incubation of tested seedlings in water medium without HM probably decreased the ROS generation and accordingly the D₁ protein degradation where primary function of charge separation is take place [8, p. 2].

The electron transport chain of PS II state under action of HM at presence of protein synthesis blocators evidenced upon strong inhibiting effect of chloramphenicol (Fig.).

The chloramphenicol action to testing seedlings at the presence of HM leads to strong lost of activity ETC of PS II. The effect of the activity suppression of ETC PS II observed under action of chloramphenicol in variant with lincomycin was absent.

The assumption can be made that chloramphenicol suppressing the protein D₁ resynthesis *de novo*, destructed by ROS to disturb the equilibrium between reaction centre of PS II inactivation and synthesis of new centers.

REFERENCES

1. Asada K. *Radical production and scavenging in the chloroplasts*. In: Baker N.R. (ed) *Photosynthesis and the Environment*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1996.
2. Panda S.K., Chaudhury I., Khan M.H. *Heavy Metals Induce Lipid Peroxidation and Affect Antioxidants in Wheat Leaves*. *Biologia Plantarum*, Vol. 46, issue 2, p. 289–294, 2003.
3. Mittler R. *Oxidative stress, antioxidants and stress tolerance*. *Trends in Plant Science*, Vol. 7, p. 405–410, 2002.
4. Renger G. and Renger T. *Photosystem II: The machinery of photosynthetic water splitting*. *Photosynth. Res.*, Vol.98 (1-3), p. 53–80, 2008.
5. Andersson B., Eva-Mari Aro (eds.). *Photodamage and D₁ protein turnover in photosystem II*. *Regulation of Photosynthesis*, 2001.
6. Seidler A. *The extrinsic polypeptides of Photosystem II*. *Biochim. Biophys. Acta*, Vol. 1277, p. 35–60, 1996.
7. Dekker J.P., Boekema E.J. *Supramolecular organization of thylakoid membrane proteins in green plants*. *Biochim. Biophys. Acta*, Vol. 1706(1-2), p. 12–39, 2005.
8. Ohira S., Morita N., Suh H.-J., Jung J., Yamamoto Y. *Quality control of Photosystem II under light stress – turnover of aggregates of the D₁ protein in vivo*. *Photosynthesis Research*, Vol. 84, issue 1-3, p. 29–33, 2005.
9. Vass I. *Molecular mechanisms of photodamage in the Photosystem II complex*. *Biochim. Biophys. Acta*, Vol. 1817(1), p. 209–217, 2012.
10. Takahashi S., Badger M.R. *Photoprotection in plants: a new light on photosystem II damage*. *Trends Plant Sci.*, Vol. 16(1), p. 53–60, 2011.
11. Barber J. *Photosystem II: the engine of life*. *Quarterly Reviews of Biophysics*, Vol. 36, №1, p. 71–89, 2003.
12. Scandalios J.G. *The rise of ROS*. *Trends Biochim. Sci.*, Vol. 27(9), p. 483–6, 2002.
13. Joshi M.K., Mohanty P. *Chlorophyll a Fluorescence as a Probe of Heavy Metal Ion Toxicity in Plants*. *Chlorophyll a Fluorescence: A Signature of Photosynthesis*. Dordrecht. The Netherlands: Springer, 2004.
14. Myśliwa-Kurdziel B., Prasad M.N.V., Strzałka K. *Heavy Metal Influence on the Light Phase of Photosynthesis*. In: M.N.V. Prasad and K. Strzałka (eds.), *Physiology and Biochemistry of Metal Toxicity and Tolerance in Plants*, Kluwer Academic Publishers. Dordrecht, 2002.
15. Babu N.G., Sarma P.A., Attitalla I.H., Murthy S.D.S. *Effect of selected heavy metal ions on the photosynthetic electron transport and energy transfer in the thylakoid membrane of the Cyanobacterium, Spirulina platensis*. *Acad. J. Plant Sci.*, Vol. 3(1), p. 46–49, 2010.
16. Gaziyeve A., Aliyeva S., Kurbanova I., Ganiyeva R., Bayramova S., Gasanov R. *Molecular operation of metals into the function and state of photosystem II*. *Metallomics*, Vol. 3, p. 1362–1367, 2011.
17. Allakhverdiev S.I., Murata N. *Environmental stress inhibits the synthesis de novo of proteins involved in the photodamage-repair cycle of Photosystem II in Synechocystis sp. PCC 6803*. *Biochim. Biophys. Acta*, Vol. 1657(1), p. 23–32, 2004.
18. Møller I.M., Jensen P.E., Hansson A. *Oxidative modifications to cellular components in plants*. *Annual Rev. Plant Biol.*, Vol. 58, p. 459–481, 2007.

19. Aro E.-M., Suorsa M., Rokka A., Allahverdiyeva Y., Paakkarinen V., Saleem A., Battchikova N., Rintamaki E. *Dynamics of photosystem II: a proteomic approach to thylakoid protein complexes*. Journal of Experimental Botany, Vol. 56, No. 411, p. 347–356, 2005.
20. Takahashi Sh., Murata N. *How do environmental stresses accelerate photoinhibition?* Trends Plant Sci., Vol. 13(4), p. 178–82, 2008.
21. Greer D.H., Laing W.A., Woolley D.J. *The Effect of chloramphenicol on photoinhibition of photosynthesis and its recovery in intact kiwifruit (Actinidia deliciosa) leaves*. Australian Journal of Plant Physiology, Vol. 20(1), p. 33 – 43, 1993.
22. Fristedt R., Trotta A., Suorsa M., Nilsson A.K., Croce R., Aro E.-M., Lundin B. *PSB33 sustains photosystem II D1 protein under fluctuating light conditions*. Journal of Experimental Botany, Vol. 68(15), p. 4281–4293, 2017.
23. Goltsev V., Chernev P., Zaharieva I., Lambrev P., Strasser R.J. *Kinetics of delayed chlorophyll a fluorescence registered in milliseconds time range*. Photosynth. Res., Vol. 84, issue 1–3, p. 209–15, 2005.
24. Ганиева Р.А., Байрамова С.А., Алиев З.Ш., Гасанов Р.А. *Сравнительная структурная и функциональная характеристики одиночных и гранальных тилакоидов хлоропластов пшеницы*. Физиология и биохимия культ. растений, Том 20, №6, 1988.
25. Pagliano C., Raviolo M., Vecchia F.D., Gabbriellini R., Gonnelli C., Rascio N., Barbato R., Rocca N.L. *Evidence for PSII donor-side damage and photoinhibition induced by cadmium treatment on rice (Oryza sativa L.)*. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, Vol. 84, p. 70–78, 2006.
26. Gonzalez-Mendoza D., Gilb F.E., Santamaria J.M., Zapata-Pereza O. *Multiple effects of cadmium on the photosynthetic apparatus of Avicennia germinans L. as probed by OJIP chlorophyll fluorescence measurements*. Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen, Vol. 62, issue 3–4, p. 265–272, 2007.
27. Faller P., Kienzler K., Krieger-Liszakay A. *Mechanism of Cd²⁺ toxicity: Cd²⁺ inhibits photoactivation of photosystem II by competitive binding to the essential Ca²⁺ site*. Biochim. Biophys. Acta, Vol. 1706, p. 158–164, 2005.
28. El-Sheekh M.M., El-Naggar A.H., Osman M.E.H., El-Mazaly E. *Effect of cobalt on growth, pigments and the photosynthetic electron transport in Monoraphidium minutum and Nitzschia perminuta*. Braz. J. Plant Physiol., Vol.15(3), p. 159–166, 2003.
29. Czerpak R., Bajguz A., Chodkowski K., Popow H. *Influence of nickel and cobalt on the growth and biochemical changes of Chlorella pyrenoidosa (Chlorophyceae)*. Pol. Arch. Hydrobiol., Vol. 41, p. 161–169, 1994.
30. Pospíšil P. *Molecular mechanisms of production and scavenging of reactive oxygen species by photosystem II*. Biochim. Biophys. Acta, Vol. 1817, p. 218–231, 2012.
31. Vass I., Cser K. *Janus-faced charge recombinations in photosystem II photoinhibition*. Trends in Plant Science, Vol. 14(4), p. 200–205, 2009.
32. Gasanov R.A., Aliyeva S.A. and Mamedov F. *Delayed Fluorescence in a Millisecond Range – a Probe for Donor Side-Induced Photoinhibition in Photosystem II*. In: Photosynthesis: Overviews on Recent Progress and Future Perspectives, (Eds: Guruprasad K.N., Itoh S., Mohanty P.) Narosa Publishing House, New Delhi, India, Chapter 7, 2012.

UOT 635.652.654

MƏRCİMƏK GENOTİPLƏRİNDƏ (*LENS CULINARIS* MEDİK.) MƏHSULDARLIQ ELEMENTLƏRİNİN STATİSTİK METODLARLA XARAKTERİSTİKASI

Ş.E. MƏMMƏDOVA

AMEA Genetik Ehtiyatlar İnstitutu

AMEA Genetik Ehtiyatlar İnstitutu, Azadlıq 155, AZ 1106, Bakı

shamsiye@bk.ru

XÜLASƏ

Tədqiqat işində yeni mərcimək kolleksiyasının bəzi məhsuldarlıq göstəriciləri struktur analizləri əsasında müqayisəli tədqiq olunmuşdur. Genotiplərdə bitkinin boyu, paxlada dənin sayı, bir bitkidə paxlaların sayı, 100 toxumun kütləsi əlamətləri üzrə orta genetik müxtəliflik qeydə alınmışdır. Tədqiq olunan nümunələrin 31%-nin yüksək məhsuldar, 43%-nin orta məhsuldar, 26%-nin isə az məhsuldar olması müəyyən edilmişdir. Genotiplər arasında Flip 2011-61, Flip 2011-41, Flip 2011-43, 10941, 10940, 10939, 10929 və Jasmin yüksək perspektivli nümunələr kimi qiymətləndirilmişdir.

Açar sözlər: mərcimək, məhsuldarlıq, keyfiyyət, korrelyasiya.

**ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ ПРОДУКТИВНОСТИ ГЕНОТИПОВ ЧЕЧЕВИЦЫ
(*LENS CULINARIS* MEDİK.) СТАТИСТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ**
РЕЗЮМЕ

В ходе исследования было проведено сравнительное исследование на основе структурного анализа некоторых параметров продуктивности новых коллекций чечевицы. В генотипах были зафиксированы средние генетические различия по высоте растения, количеству семян в бобах, количеству бобов на растении и массе 100 семян. 31% исследованных образцов были признаны высокопродуктивными, 43% - среднепродуктивными, а 26% - низкопродуктивными. Генотипы Flip 2011-61, Flip 2011-41, Flip 2011-43, 10941, 10940, 10939, 10929 и Жасмин были оценены как наиболее перспективные образцы.

Ключевые слова: чечевица, продуктивности, качественный, корреляция

**CHARACTERIZATION OF ELEMENTS OF PRODUCTIVITY IN LENTIL (*LENS CULINARIS* MEDİK.)
GENOTYPES BY STATISTICAL METHODS**
ABSTRACT

The research has conducted a comparative study on the basis of structural analysis of some productivity parameters of the new lentil collections. In genotypes have been recorded the average genetic variation on plant height, number of seeds in beans, number of beans per plant, and 100 seeds weight. 31% of the studied samples have been determined as high productive, 43% were moderately productive, and 26% were low productive. Genotypes Flip 2011-61, Flip 2011-41, Flip 2011-43, 10941, 10940, 10939, 10929 and Jasmin have been evaluated as the most perspective samples.

Key words: lentil, yield, quality, correlation.

Giriş

Aclıq və zəif qidalanma müasir dövrün ən önəmli problemlərindən biridir. Taxılarda bəzi aminturşuların məhdud miqdarda olması və hayvan mənşəli qidaların qiymətinin yüksək olması zülal ehtiyacının ödənilməsində paxlalı bitkiləri önəmli bir alternativə çevirmişdir [4].

Mərcimək (*Lens culinaris* Medik.), paxlalı bitkilər içərisində toxum və samanına görə becərilən ilk və ən qiymətli bitkilərdən biridir. Yüksək miqdarda proteinin olmasına görə inkişaf

etməkdə olan ölkələr üçün vacib qidadır. Həmçinin 13% proteinə malik samanı da hayvan yemlənməsində önəmli bir yerə sahibdir [6].

Azərbaycanda son illərdə quraqlığın artması yağışadavamlı və quraq şəraitdə yetişdirilən mərcimək nümunələrinin becərilməsinə mane olur və stabil olmayan məhsuldarlıq istehsalçıların yeni sort axtarışına çıxmasına səbəb olur. Yüksək məhsuldar, quraqlığa və xəstəliyə davamlı, tez yetişən, hündürboylu, lakin yatmaya davamlı, sağlam gövdəli sortların yaradılması istehsalçıların qarşıya qoyduqları əsas tələblərdir. Bu istiqamətdə müxtəlif tədqiqat işləri aparılmışdır və aparılmaqdadır [1, 3, 2]. Yüksək məhsuldarlıqla yanaşı bu məhsuldarlığı üzə çıxaran digər kəmiyyət və keyfiyyət əlamətlərinin də öyrənilməsi vacibdir. Mərcimək dar genetik bazaya malik olduğundan istənilən əlamət üzrə fərqli sortlar yaratmaq çətindir, lakin dünya kolleksiyasından əldə edilən çoxlu sayda genotipin tədqiqat işinə daxil edilməsi bu baxımdan faydalı ola bilər.

Material və metodlar

Nümunələr 2013-2016-cı illərdə AMEA Genetik Ehtiyatlar İnstitutunun Abşeron Təcrübə Bazasında normal şəraitdə (suvarma) becərilmişdir. Səpin sxemi üzrə cərgəarası məsafə 45 sm, cərgənin uzunluğu 2 m və bitkilərarası məsafə 5 sm təşkil etmişdir.

Müşahidələr aparılmış, təhlillər 3 ilin orta göstəriciləri əsasında aparılmışdır. Struktur analizinin nəticələri müqayisəli təhlil edilmişdir.

Cədvəl 1. Mərcimək nümunələrinin adı, mənşəyi və kataloq nömrəsi

Nö	Nümunənin adı və kataloq nömrəsi	Mənşəyi	Nö	Nümunənin adı və kataloq nömrəsi	Mənşəyi
1	Flip2010-19	İCARDA	24	Flip2011-59	İCARDA
2	Flip2010-26	İCARDA	25	Flip2011-61	İCARDA
3	Flip2010-81	İCARDA	26	Flip2011-64	İCARDA
4	Flip2010-91	İCARDA	27	10932	
5	Flip2010-94	İCARDA	28	10946	
6	Flip2010-95	İCARDA	29	10939	
7	Flip2010-96	İCARDA	30	10943	
8	Flip2010-97	İCARDA	31	Flip2011-32	İCARDA
9	Flip2010-101	İCARDA	32	Flip2011-31	İCARDA
10	Flip2011-13	İCARDA	33	10928	
11	Flip2011-14	İCARDA	34	Flip2011-40	İCARDA
12	Flip2011-17	İCARDA	35	10937	
13	Flip2011-18	İCARDA	36	10940	
14	Flip2011-19	İCARDA	37	10926	
15	Flip2011-20	İCARDA	38	10925	
16	Flip2011-26	İCARDA	39	Flip2011-384	İCARDA
17	Flip2011-35	İCARDA	40	10942	
18	Flip2011-37	İCARDA	41	10934	
19	Flip2011-41	İCARDA	42	10929	
20	Flip2011-42	İCARDA	43	10930	
21	Flip2011-43	İCARDA	44	Flip2011-29	İCARDA
22	Flip2011-51	İCARDA	45	Flip2011-36	İCARDA
23	Flip2011-57	İCARDA	46	Jasmin	AZƏRBAYCAN

Tam yetişdikdən sonra hər nümunədən 10 bitki kökündən çıxarılaq 9 əsas məhsuldarlıq elementinə (bitkinin hündürlüyü, məhsuldar gövdələrin sayı, bir bitkidə olan paxlaların sayı, bir bitkidə olan toxumların sayı, bir bitkidə olan toxumların kütləsi, 100 toxumun kütləsi, bir

paxlada olan toxumların sayı, paxlaların eni və uzunluğu) görə struktur analiz edilmiş və müqayisəli şəkildə təhlil olunmuşdur.

Əldə edilmiş nəticələr SPSS kompüter proqramının köməyi ilə statistik baxımdan təhlil olunmuş, genotiplər arasında məhsuldarlıq komponentlərinin variasiya dərəcəsi və bu variasiyanın statistik əhəmiyyəti ANOVA metodu ilə qiymətləndirilmişdir. Əlamətlər arasında fenotipik korrelyasiya hesablanmış, fenotipik əlamətlərə görə variasiyaya cavabdeh olan komponentləri aşkar etmək üçün əsas komponent analizindən, nümunələr arasındakı genetik məsafəni təyin etmək üçün klaster analizindən istifadə edilmişdir.

Nəticə

Mənşəyi müxtəlif olan 46 mərcimək nümunəsi 3 il boyunca Abşeron tədqiqat bazasında suvarılan şəraitdə becərilmiş, nümunələrin struktur elementləri öyrənilmiş, alınmış nəticələr statistik metodların köməyi ilə təhlil olunmuşdur. Mühitin təsirinə məruz qalan və geniş variasiya həddi göstərən ən həssas əlamətlərdən biri bitkinin hündürlüyüdür. Tədqiqat zamanı maksimum hündürlük Jasmin (44,7 sm), 10932 (43 sm) nümunələrində qeydə alınmışdır.

Cədvəl 2. Mərcimək nümunələrində bəzi məhsuldarlıq elementlərinin variasiya dərəcəsi

Əlamətlər	Min.	Maks.	Orta qiymət, ±	Orta kvadratik kənarlanma	Statistik əhəmiyyətlik
1-ci paxlaya qədər hündürlük, sm	9,0	18,7	13,8±0,11	2,2	**
Bitkinin hündürlüyü, sm	27,00	44,7	35,0±0,21	4,1	***
Bir bitkidə olan dənələrin sayı, ədəd	50,00	153,0	100,4±0,25	41,1	**
Bir bitkidə paxlaların sayı, ədəd	50,00	167,0	104,4±0,41	24,6	**
100 dənənin çəkisi, q	2,50	5,2	3,6±0,15	0,6	***
Çıxışların sayı, ədəd	62,00	100,0	81,4±0,19	7,2	*

Digər ədəbiyyat məlumatlarına da əsaslanaraq, ümumilikdə, tədqiq etdiyimiz nümunələri orta boylu (32-36 sm) adlandırmaq olar.

Paxlaların və toxumların sayında kəskin variasiya qeydə alınmışdır. Belə ki, 1 bitkidə olan paxlaların sayı 50,0-167,0, bir bitkidə olan toxumların sayı isə 50,0-853,0 olmuşdur. Ən yüksək paxla sayı Flip 2011-41 (167,0 ədəd), 10943 (165,0 ədəd) nümunələrində, ən az paxla sayı isə Flip 2010-81 (50 ədəd) nümunəsində müəyyən olunmuşdur. 1 paxlada olan toxumların sayının adətən 1-2, bəzi nümunələrdə isə 3 ədəd, 100 toxumun kütləsi isə 2,5-5,2 q arasında dəyişmişdir.

Digər tədqiqat işlərində 100 toxumun kütləsinin mühitin təsirindən az asılı olduğu və müxtəlif genotiplərdə 1,07-8,55 qram arasında dəyişdiyi qeyd olunur [7].

Müxtəlif məhsuldarlıq elementləri arasındakı əlaqəni müəyyən etmək üçün korrelyasiya analizi 3 ilin orta göstəriciləri əsasında hesablanmışdır (cədvəl 3). Bitkinin hündürlüyü ilə 1 bitkidə olan paxlaların sayı, 1 bitkidə olan dənənin sayı və kütləsi arasında yüksək əhəmiyyətli müsbət korrelyasiyanın ($P < 0.001$) olması aşkar edilmişdir. Lakin bu korrelyasiyanın əhəmiyyətliliyi müxtəlif dərəcədədir. Birinci paxlaya qədər hündürlüklə 1 bitkidə olan dənənin sayı və paxlaların sayı arasında korrelyasiya statistik baxımdan əhəmiyyətli olmadığı halda, bu əlamətlə bitkinin hündürlüyü arasında yüksək əhəmiyyətli ($P < 0.001$) müsbət korrelyasiya mövcuddur. Bizim təcrübələrdə 1 bitkidə olan toxumların sayı ilə paxlaların sayı arasında müsbət,

1 bitkidə olan toxumların sayı ilə 100 toxumun kütləsi arasında isə, mənfi ($r = -0.093$) korrelyasiya qeydə alınmışdır. Bu isə, öz növbəsində, onu göstərir ki, toxumun sayının artması 100 toxum kütləsinin azalmasına səbəb olmuşdur. Dən sayı ilə 100 toxumun kütləsi arasındakı mənfi korrelyasiya digər tədqiqat işlərində də qeyd edilmişdir [5]. Toklu və həmkarları (2009) yerli mərcimək genotipləri üzərində apardığı tədqiqat işində toxumların sayı və kütləsi əlamətləri arasında əhəmiyyətli əlaqə olduğunu qeyd etmişdir. Həmçinin ədəbiyyat məlumatlarında bir bitkidə paxla sayı, bitkidə dəninin sayı, kütləsi və ilk paxlanın hündürlüyü əlamətlərinin seleksiya kriteriyası olaraq diqqətə alınmasının gərəkli olduğu da qeyd edilir [8].

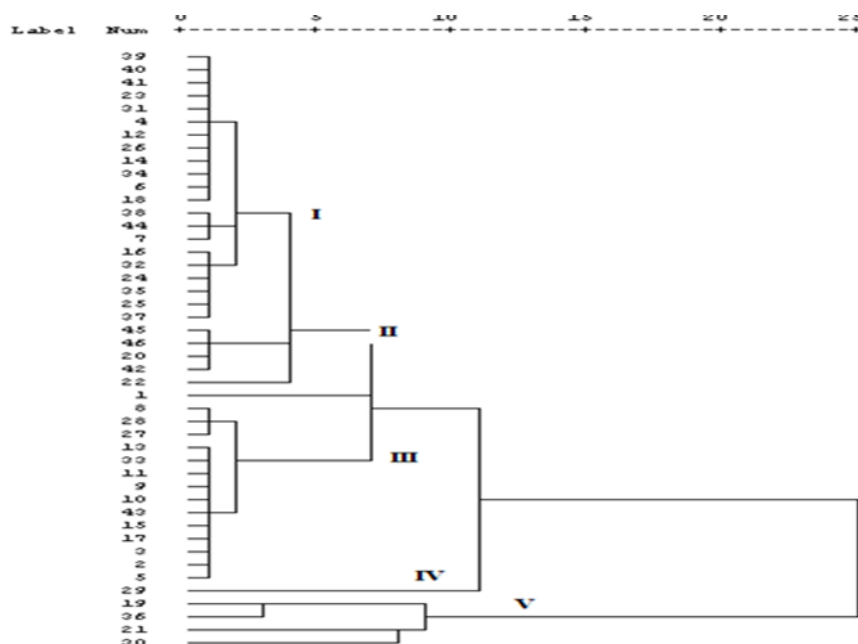
Çıxışların sayı ilə tədqiq olunan məhsuldarlıq göstəriciləri arasında əhəmiyyətli korrelyasiya aşkar olunmamışdır.

Cədvəl 3. Becərilən mərcimək (*Lens culinaris Medik.*) nümunələrinin məhsuldarlıq göstəriciləri arasındakı korrelyasiya

	1-ci paxlaya qədər hündürlük	Bitkinin hündürlüyü	Bir bitkidə dənlərin sayı	Bir bitkidə paxlanın sayı	100 dəninin çəkisi	Çıxışların sayı
1-ci paxlaya qədər hündürlük	1	0.650**	0.119	0.250	0.318*	0.020
Bitkinin hündürlüyü		1	0.572**	0.471*	0.435*	0.140
Bir bitkidə dənlərin sayı			1	0.598**	0.093	0.080
Bir bitkidə paxlanın sayı				1	0.247	0.089
100 dəninin çəkisi					1	0.05
Çıxışların sayı						1

* = $P < 0.05$, ** = $P < 0.01$, *** = $P < 0.001$

Tədqiq edilən mərcimək nümunələri arasında öyrənilən məhsuldarlıq göstəriciləri əsasında klaster analizi aparılmış və nümunələr qruplaşdırılmışdır.



Şəkil 1. 2013-2016-cı illərdə becərilən mərci genotiplərinin morfoloji kəmiyyət göstəricilərinə görə qruplaşması

Analiz 3 ilin orta qiyməti əsasında aparılmış, nəticələr dendroqram vasitəsilə təsvir edilmişdir (şəkil 1). Dendroqramdan görüldüyü kimi, tədqiq olunan müxtəlif mənşəli 46 mərcimək nümunəsi 5 əsas qrupda birləşmiş və hər bir qrupa daxil olan genotiplərin sayı və mənşəyi müxtəlif olmuşdur (cədvəl 4).

Cədvəl 4. Müxtəlif klasterlərdə qruplaşmış mərcimək nümunələrində əlamətlərin variasiyası

Klaster	Klasterə daxil olan genotiplərin sayı və mənşəyi	Bitkinin hündürlüyü sm	1-ci paxlaya qədər hündürlük	Bir bitkidə olan paxlaların sayı, ədəd	Bir bitkidə olan toxumların sayı, ədəd	100 toxumun çəkisi qr.	Çıxışların sayı
I	4, 6, 7, 12, 14, 16, 18, 23, 24, 25, 26, 31, 32, 34, 35, 37, 38, 39, 40, 41, 44	27,0 - 40,3	11,0 - 14,7	85,7 - 138,0	80,3-153,0	2,9-4,7	68-100
II	20, 22, 42, 45, 46	30,0 - 44,7	11,3-17,0	81,7-149,3	114,7-151,3	2,5-5,2	78-81
III	1, 2, 3, 5, 6, 9, 10, 11, 13, 15, 17, 26, 27, 33, 43	28,0 - 43,3	9,0-16,7	50,0-116,0	50,0-149,7	2,5-4,7	62-91
IV	29	41,0	16,3	81,3	133,3	3,4	92
V	19, 21, 30, 36	31,0 - 38,7	10,0-14,0	53,3-167,0	135,7-225,7	2,6-3,3	73-85
Ümumi orta qiymət		35,1	13,8	104,4	100,43	3,6	81,4

Nümunələr arasında variasiyanın böyük hissəsi 1 bitkidə olan toxumların sayı hesabına olmuşdur. Klaster analizi ilə qruplaşmada bu göstərici əsas götürülmüşdür ki, bu da genotipləri toxumunun sayına görə qruplara bölməyə imkan verir. Cədvəldən 4-dən də görüldüyü kimi, I klaster ən böyük qrup olub, tədqiq olunan nümunələrin 46%-ni özündə cəmləşdirir. Bu qrupa daxil olan nümunələri alçaq boylu, orta məhsuldar qrup kimi qiymətləndirmək olar. II qrupa daxil olan 10929, Flip 2011-42, Flip 2011-57, Flip 2011-36, Jasmin orta boylu və yüksək məhsuldar nümunələr kimi qiymətləndirilmişdir. III klasterə daxil olan 15 nümunə orta boylu, orta məhsuldar qrup, IV klasterə daxil olan yalnız bir nümunə (10939) və V klasterə daxil olan 4 nümunə (Flip2011-41, Flip2011-43, 10941, 10940) isə hündür boylu və yüksək toxum sayına malik olmuşdur.

Beləliklə, aparılan analizlər nəticəsində becərilən 46 mərcimək genotipi arasında ayrı-ayrı morfoloji kəmiyyət əlamətlərinə görə orta ($P < 0.01$) statistik əhəmiyyətli genetik müxtəliflik aşkar edilmişdir. Tədqiq olunan nümunələrin 31%-nin yüksək məhsuldar, 43%-nin orta məhsuldar, 26%-nin isə az məhsuldar olması müəyyən edilmişdir. Genotiplər arasında Flip2011-61, Flip2011-41, Flip2011-43, 10941, 10940, 10939, 10929 və Jasmin yüksək perspektivli nümunələr kimi qiymətləndirilmişdir.

ƏDƏBİYYAT SİYAHISI

1. Biçer, B. T., Tonçer, Ö. ve Şakar, D. *Güneydoğu Anadolu Bölgesi yerel mercimek çeşitlerinde verim ve verim öğeleri arasındaki ilişkiler*. Türkiye 4. Tarla Bitkileri Kongresi, 381-384, 2001.
2. Bucak, B., Al, V., Baysal, İ. ve Polat, T. *Mercimekte alternatif çeşit ve hatlar*. GAP III. Tarım Kongresi, 555-558, 2003.
3. Çiftçi, V. ve Ülker, M. *Kışlık mercimeğin verim ve bazı verim öğelerinde adaptasyon ve stabilite analizleri*. Çukurova Üni. Zir. Fak. Derg., 16: 47-54, 2001.
4. Şehirali, S. *Yemeklik Tane Baklagiller*. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları: 1089 Ders Kitabı: 314, Ankara, 1988.
5. Luthra and P.C.Sharma. *Correlation and path analysis in lentils.*, Department of Agricultural Botany, Meerut University, India, Lens Newsletter Vol. 17, no. 2, 1990.
6. Sepetoğlu, H. *Yemeklik Tane Baklagiller*. Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, No: 24, İzmir. 1994.
7. Saxena MC. Agronomy of lentils. In: C. Webb and G. Hawtin (eds.), *Lentils*. C.A.B., London, UK., p. 111-130, 1981.
8. Sözen, Ö., Karadavut, U. *Bazı Yeşil Mercimek Genotiplerinde Dane Verimi ve Verim Komponentleri Arasındaki İlişkilerin Belirlenmesi*. Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü Dergisi, 26(1), 104–104.
<https://doi.org/10.21566/tarbitderg.323605>, 2017.

UOT 547.313.2

СИНТЕЗ МЕТАЛЛОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ (НАНО)КОМПОЗИТОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ В РЕАКЦИЯХ (ОЛИГО)АЛКИЛИРОВАНИЯ

Е.М.БАБАШОВА

Институт Нефтехимических Процессов академика им. Ю.Г.Мамедалиева

Национальной Академии Наук Азербайджана Баку /Азербайджан.

ytnkpi@gmail.com

РЕЗЮМЕ

В статье приведены результаты исследований по получению медь-содержащих (нано)композитов на основе полиэтилена (ПНК), изучение их состава и исследование их в качестве матриц при ионножидкостном катализе в процессах (олиго)алкилирования. В качестве каталитических систем изучены хлоралюминатные ионные жидкости нанесенные на ПНК.

Ключевые слова: полимерные наноккомпозиты, ионные жидкости, реакции алкилирования.

TƏRKIBİNDƏ METAL-SAXLAYAN POLİMER (NANO)KOMPOZİTLƏRİN SİNTEZİ VƏ (OLİQO)ALKİLLƏŞMƏ REAKSİYALARINDA TƏDQIQI

XÜLASƏ

Məqalədə polietilen əsasında alınan və tərkibində mis-saxlayan (nano)kompozitlərin (PNK) sintezi, quruluşunun araşdırılması və onların (oligo)alkilləşmə proseslərinin ion-maye katalizində matrisa kimi istifadəsi haqqında məlumatlar verilmişdir. Katalitik sistemlər kimi xloraluminat tipli ion mayeləri və onların PNK səthlərinə çəkilmiş formalarından istifadə olunmuşdur.

Açar sözlər: polimer nanokompozitlər, ion mayeləri, alkilləşmə reaksiyaları.

SYNTHESIS OF METAL-CONTAINING POLYMER (NANO) COMPOSITES AND THEIR STUDY IN (OLIGO) ALKYLATION REACTIONS

ABSTRACT

The article presents the results of studies to obtain copper-containing (nano)composites based on polyethylene (PNA), studying their composition and studying them as matrices in ion-liquid catalysis in the processes of (oligo)alkylation. Chloraluminate ionic liquids and their supported on PNAs samples were studied as catalytic systems.

Key words: polymer (nano)composites, ionic liquids, alkylation reactions.

Введение. В последнее время на основе нанообъектов получают новые перспективные материалы, важные для многих отраслей, в том числе нефтехимии и химической технологии [1-3]. Для приготовления таких наноккомпозитов особое место занимают различные (со)полимерные матрицы позволяющие получать на их основе более стабильные композиции уникальной структурой. Создание простых и эффективных методов получения таких композитов является актуальной и перспективной задачей. В исследованиях, проводимых в направлении синтеза полимерных наноккомпозитов (НК), особое место занимают химические способы, в частности методы термолиза. Известно, что в этом случае распределение наполнителя в полимерной структуре с образованием композита в ультрадисперсном виде или на уровне наноразмеров является более доступным и создает благоприятные условия для получения НК с уникальными комплексными свойствами.

Целью наших исследований является получение Cu-содержащих нанокомпозитов на основе полиэтилена, изучение их состава и исследование в качестве матриц при ионножидкостном катализе в процессах (олиго)алкилирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными реагентами для синтеза ПНК были взяты соли: *тетрагидрат ацетата меди (II)* ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), (пр. фирмы Alfa Aesar): $M = 253,5$ г/моль, $d_{4^{20}} = 1,882$ г/см³, кристаллический порошок синего цвета, растворяется в воде, в этаноле и *тетрагидрат формиата меди (II)* ($\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), (пр. фирмы Alfa Aesar): $M = 225,64$ г/моль, $d_{4^{20}} = 1,81$ г/л, кристаллический порошок сине-зеленого цвета, растворяется в воде. При проведении реакций применялся полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) (пр. фирмы PetKim, Турция) – гранулы белого цвета; $M = 70000-800000$ г/моль; $\rho = 0,968$ г/см³; $t_{\text{пл}} = 120-138^\circ\text{C}$; образуется при $t = 120-150^\circ\text{C}$; $p < 0,1-2$ МПа. Синтез нанокомпозитов на основе различных полимеров осуществляли в лабораторной установке по методике [4].

Синтез используемых в процессах (олиго)алкилирования ионных жидкостей проводился в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, термометром, трубкой для подачи инертного газа. К высушенному триэтиламингидрохлориду добавлялось определенное количество AlCl_3 . В течение нескольких минут наблюдалась экзотермическая реакция. В результате была получена ИЖ - $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}][\text{AlCl}_4]$, в виде вязко-текучей жидкости.

Реакции (олиго)алкилирования ароматических углеводородов олефинами проводились в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, термометром, трубкой для подачи инертного газа. Мольное соотношение α -олефина относительно к ароматическому углеводороду и фракции было установлено в пределе 1:2, температура $55-60^\circ\text{C}$. Реакция проводилась в течении 1-3 часов. После завершения проводимых процессов продукты реакции и непрореагировавшие ароматические углеводороды легко отделяются от катализатора обычным расслаиванием, промываются, сушатся.

Структуру и состав ПНК, а также продуктов (олиго)алкилирования идентифицировали с помощью ИК-спектроскопии на спектрофотометре «Spectrum One» фирмы «Perkin Elmer» (USA) в области $50-4000$ см⁻¹.

Термодинамические параметры ПЭВП и ПНК на их основе определяли методом ДСК на дифференциально-сканирующем калориметре Q-20 «Thermoelectron Corporation» (USA) со скоростью нагревания 10 град/мин в атмосфере воздуха или азота.

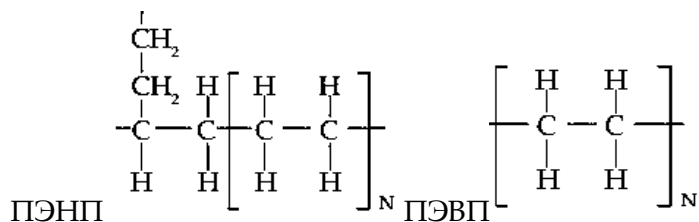
Плотность полимерных и ПНК образцов в виде прессованных пластинок толщиной 1 мм измеряли пикнометрическим способом с использованием водно-спиртового раствора при 20°C .

На сканирующем атомном силовом микроскопе (АСМ), а также на оптическом микроскопе со специальными приставками изучены рельефы ПНК и определены размеры частиц в полимерной матрице.

СЭМ (сканирующий электронный микроскоп) проекции образцов для определения морфологии полимеров, нанокомпозитов на их основе и размеры частиц в полимерной матрице были получены на приборе марки «Cambridge S360» (пр. Английской фирмы). Образцы до сканирования были измельчены жидким азотом, затем на мелкие крупинки размещали золотое покрытие толщиной 15 нм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве полимерных матриц были применены полимеры: полиэтилены, не содержащие функциональные группы (ПЭВП, ПЭНП).



Неполярный полимер ПЭНП имеет разветвленную, а ПЭВП в основном линейную структуру. Выбор полиэтилена связан с простотой, легкодоступностью.

Как было отмечено выше, известны многочисленные работы по приготовлению полимерных композитов в присутствии различных неорганических наполнителей или на основе привитых к полимерной матрице полярных мономеров. Известно, что очень важным моментом при изучении свойств наполненных полимерных композиций является достижение максимального сродства наполнителя с полимерной матрицей. По разработанному способу [5] приготовлены (нано)композиты отличные по структуре, идентифицированы необходимыми физико-химическими показателями, степенью кристалличности, плотностью, молекулярно-массовыми, теплофизическими и др. характеристиками. Состав синтезированных нанокомпозитов приведен в табл. 1.

Таблица 1. Состав ПНК.

ПНК	Вводимая концентрация меди, моль×10 ⁻³ .	Вводимая концентрация соли, масс. %	Вводимая концентрация меди, масс. %
ПЭВП			
ПНК-1	1	6	1,5
ПНК-2	2	12	3
ПНК-3	4	24	6

Как видно, ПНК были приготовлены с различной концентрацией металлсодержащей части, так как вводимая концентрация металла составляет от 0,15 до 1,2 мол, а соли от 3 до 24 масс %. Были получены металл-содержащие наночастицы в различных матрицах. Для исследования состава и строения полученных ПНК также использовался комплекс физико-химических методов, в том числе ИКС, АСМ, СЭМ, ДСК, РФА.

Нами было изучено поведение композитов с изменением температуры. Полученные данные ДСК позволили определить некоторые термодинамические параметры (рис.1).

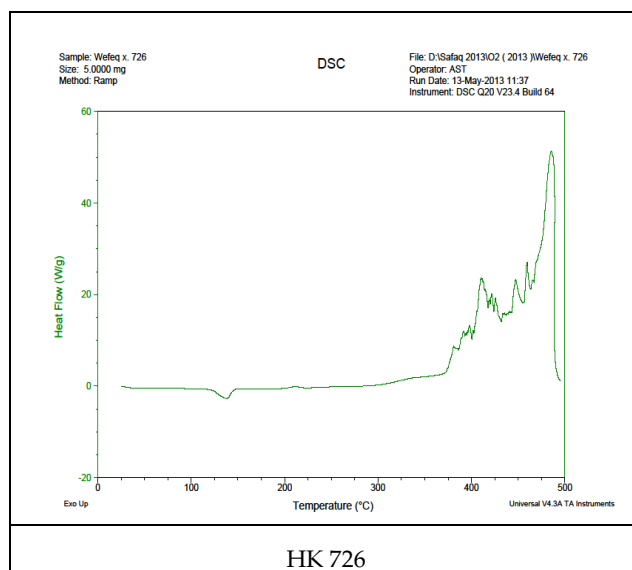


Рис. 1. ДСК спектр ПНК-3.

На ДСК кривых ПЭВП были зарегистрированы переходные температуры: $T_1 = 130, 67^\circ\text{C}$; $T_2 = 155, 25^\circ\text{C}$; $T_3 = 247, 59^\circ\text{C}$; $T_4 = 380, 29^\circ\text{C}$; $T_5 = 430, 65^\circ\text{C}$; $T_6 = 435, 58^\circ\text{C}$; $T_7 = 438, 70^\circ\text{C}$; $T_8 = 444, 87^\circ\text{C}$; $T_9 = 457, 31^\circ\text{C}$; $T_{10} = 471, 53^\circ\text{C}$; $T_{11} = 3486, 93^\circ\text{C}$ - соответствуют различным переходам. Наблюдаются 2 деструкционных пика. При $155, 25^\circ\text{C}$ начинается термическая деструкция. Эндотермический пик имеет максимальную температуру $247, 59^\circ\text{C}$. Термическая деструкция сопровождается энтальпией $89,7$ Дж/г. Она заканчивается при $380, 29^\circ\text{C}$. Вторая наблюдается при $T_7 = 438, 70^\circ\text{C}$, имеет максимальную температуру $444, 87^\circ\text{C}$, термическая деструкция сопровождается энтальпией $136,2$ Дж/г и заканчивается при $T_{11} = 457, 31^\circ\text{C}$. ДСК (рис.1) спектры нанокомпозитов отличаются от исходного ПЭВП. На ДСК кривой ПНК-2 были обнаружены переходные температуры: $T_1 = 133, 84^\circ\text{C}$; (энтальпия плавления отличается от исходного ПЭ) $T_2 = 389, 77^\circ\text{C}$; $T_3 = 405, 17^\circ\text{C}$; $T_4 = 410, 51^\circ\text{C}$; $T_5 = 457, 31^\circ\text{C}$; $T_6 = 471, 86^\circ\text{C}$; $T_7 = 463, 09^\circ\text{C}$; $T_7 = 488, 71^\circ\text{C}$ - соответствуют различным переходам в ПНК. При $471, 86^\circ\text{C}$ продолжается термическая деструкция. Этот эндотермический пик имеет максимальную температуру $463, 09^\circ\text{C}$. Термическая деструкция сопровождается энтальпией 1219 Дж/г. Она заканчивается при $T_7 = 488, 71^\circ\text{C}$. Как видно на ДСК кривой ПНК-1 наблюдаются переходные температуры: $T_1 = 313, 94^\circ\text{C}$; $T_2 = 372, 59^\circ\text{C}$; $T_3 = 387, 4^\circ\text{C}$; $T_4 = 451, 38^\circ\text{C}$; $T_5 = 464, 42^\circ\text{C}$.

По ДСК кривым ПНК на основе ПЭНП и $1,5$ масс. % Cu определено, что для исследуемого образца $T_{\text{пл.}} \sim 110, 65^\circ\text{C}$, $\Delta H \sim 70, 11$ Дж/г, процессы окисления вплоть до начала деструкции ($397, 46^\circ\text{C}$) практически отсутствуют, что свидетельствует о том, что после введения в полимерную матрицу $1,5$ масс. % Cu стабильность ПНК к термоокислительной деструкции увеличивается. На ДСК кривой на основе ПЭНП и 6 масс. % Cu фиксируются $T_{\text{пл.}} \sim 123, 48^\circ\text{C}$, $\Delta H \sim 61, 78$ Дж/г, процессы окисления вплоть до деструкции ($413, 96^\circ\text{C}$) незначительны. Сформированные наночастицы $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ в процессе термоокисления образуют структуру ПЭ, что ведет к повышению термоокислительной стабильности полимерной матрицы.

Сравнительный анализ рентгеновских спектров ПЭ матрицы и МНК на ее основе показывает заметное изменение степени кристалличности первичной полимерной

матрицы. Введение медьсодержащего соединения снижает степень кристалличности ПЭ на 10-15 %. Уменьшение степени кристалличности ПЭ подтверждается также ИК-спектрами. При введении меди в образцы в ИК-спектрах заметно изменяется соотношение полос поглощения, характерных для оценки степени кристалличности ПЭ (D_{730}/D_{720}). С помощью рентгенофазового анализа можно оценить размер структурных элементов (частиц, кристаллитов и др.) по уравнению Шерера. Применением данного уравнения были рассчитаны размеры металл- и металлоксидных частиц: Cu ~11,3 нм; CuO ~ 7-8,5 нм; Cu₂O ~ 12,8 нм. Согласно данным РФС частицы металла находятся не на поверхности полимера, а в объеме. Поверхностная концентрация Cu < 1%

При помощи АСМ и СЭМ (рис. 2) установлены размеры металл-содержащих частиц в полимерной матрице. В ПНК-2, полученного на основе ПЭВП, ММР-3,34 и степень кристалличности по ДСК–72,9 % исходного образца, менее диспергированы, чем частицы ПНК на основе ПЭНП, где ММР – 53,48 и степень кристалличности по ДСК – 64,43 % для исходного образца.

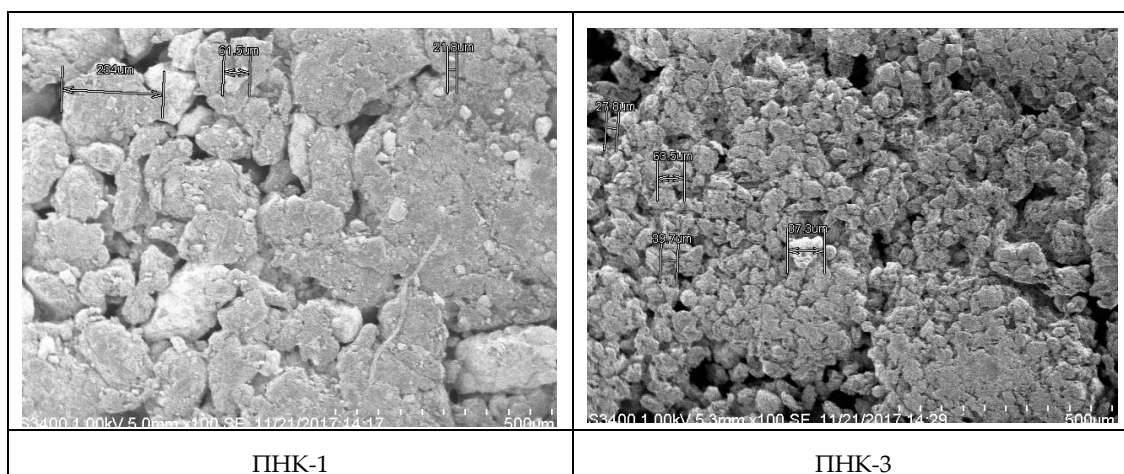


Рис. 2. СЭМ изображения ПНК.

Были получены ИК-спектры в области 50-4000 см⁻¹ ПНК, содержащие различные количества меди в ПЭ матрице. В зависимости от вводимой концентрации металлсодержащих частиц изменяются и структурные показатели ПНК. В исходном ПЭ присутствуют полосы поглощения в областях 888 см⁻¹, 965 см⁻¹, 1080 см⁻¹, 1152 см⁻¹, 1383 см⁻¹, 1464 см⁻¹, 1640 см⁻¹, 1726 см⁻¹, 1817 см⁻¹, 1896 см⁻¹, 2019 см⁻¹, 2150 см⁻¹, 2340 см⁻¹, 2416 см⁻¹, 2664 см⁻¹, 2738 см⁻¹, 2846 см⁻¹. В спектрах ПНК наблюдаются пики в интервале 100-670 см⁻¹, которые свидетельствуют о наличии металлсодержащей части. Интенсивность полосы поглощения–1464 см⁻¹, отнесенная к асимметричным деформационным колебаниям метиленовых групп в ПНК, уменьшается с увеличением содержания концентрации металлсодержащих частиц. Сигналы в области 1380 см⁻¹, ответственные за симметричным деформационным колебаниям, метильной группы также менее интенсивны, чем в первичной ПЭ матрице, что свидетельствует об аморфизации полимерных кристаллитов.

В ИНХП НАНА в последние годы проводятся интенсивные работы с применением различных ИЖ в ряде нефтехимических процессах. Хлоралюминатные ионные жидкости также были исследованы в реакциях (олиго)алкилирования [6 - 23]. Полученные

продукты были идентифицированы и даны перспективные рекомендации по их применению.

В данной работе приведены результаты исследований по применению ИЖ на ряду с ПНК в реакциях (олиго)алкилирования. В качестве алкилируемых компонентов были применены ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилол), фракция процессов риформинга (ФПР) и в качестве алкилирующих компонентов тексен-1, октен-1, децен-1. ФПР (н.к.-40°C-к.к. -175°C) (ФПР), полученная в процессе риформинга была разделена на более узкие фракции: I – н.к.-40°C – к.к.80°C, II-н.к.-80°C – к.к.-92°C, III- н.к. -90°C – к.к.-110°C, IV- н.к. -110°C – к.к.-120°C, V –н.к. -120°C –к.к -138°C, VI –н.к. -138°C – к.к.-150°C, VII –н.к.-150°C – к.к. -172°C. Условно эти фракции были названы: 11–«бензол» фракцией, получаемой в процессе риформинга, IV–«толуол» фракцией, получаемой в процессе риформинга, VI–«ксилол» фракцией, получаемой в процессе риформинга. В проводимых исследованиях, в процессах (олиго)алкилирования, наряду с этими фракциями, в качестве алкилирующего компонента также использовалась неотогнанная фракция-риформинга. Результаты (олиго)алкилирования приведены в таблице 2.

Таблица 2. (Олиго)алкилирование в присутствии ИЖКС

Каталитическая система	AlCl ₃ , %	ИЖ, %	амингид-рохлорид : AlCl ₃	, ч.	ОА %	фр. Т _{кип.} > 200°C, %	г.ОА / г. Al × ч.	г.ОА / г. ИЖ × ч.	ПНК, %
ФПР (н.к.80 °С – к.к.145°C) : децен – 1 (2:1 мол.соот.)									
ТЭАГХ:AlCl ₃	1	1,6	1:1,7	1	9	8	42,4	4	-
ТЭАГХ:AlCl ₃	3	4,8	1:1,7	1	79,1	71,5	95,3	11,7	-
ПГХ:AlCl ₃	3	4,5	1:1,7	2,5	64,5	58,3	35	4,8	-
ТЭАГХ:AlCl ₃ +ПНК	2	7	1: 2,75	2,5	52,5	56	52,5	3,1	2
ТЭАГХ:AlCl ₃ +ПНК	2	3,2	1: 2,75	2,5	55	53	50	13	0,4

Как видно ПНК совместимы с ионножидкостными системами. Активность каталитических систем сопоставима, полученные продукты легко отделяются от катализата и могут быть повторно применены.

ВЫВОДЫ

Синтезированы медь-содержащие композиты на основе ПЭВП, ПЭНП. Вводимая концентрация медь-содержащей соли составляло 6-24 масс. %, а меди 1,5-6 масс. % (при этом вводимая молярная концентрация меди составляет 0,3-0,6×10⁻³). По результатам РФА установлено, что в полимерных композитах находятся наночастицы–Cu/CuO/Cu₂O. Данные также коррелируются с АСМ и СЭМ. ИКС данные свидетельствуют о появлении в нанокompозитах полос поглощений Cu-O. По исследованиям ДСК было обнаружено, что на основе различных (со)полимеров возможно получение металлсодержащих нанокompозитов с широким диапазоном термодинамических свойств и с улучшенной термоокислительной стабильностью. Это свидетельствует о коренных структурных изменениях в нанокompозите, которые происходят при допирование полимерной матрицы металл-содержащей солью. Установлено, что в матрице полиэтилена методом термического разложения ацетата меди, образуются изолированные друг от друга сферические наночастицы с размерами от 5 до 25 нм, имеющие сложный состав. При малых концентрациях металла до 10 % мас. основной фазой является

металлическая медь, с небольшим поверхностным слоем оксида меди (I), который значительно увеличивается с увеличением среднего размера частиц. Полученные сополимерные (нано)композиты могут быть рекомендованы в качестве полимерных матриц в ионножидкостном катализе в процессах (олиго)алкилирования.

Автор глубоко благодарит сотрудников ИНХП НАНА д.х.н. Алиеву Р.В., к.х.н. Багирову Ш.Р., к.х.н. Кулиева А.Д. и выпускницу Бакинского филиала МГУ имени М.В.Ломоносова Алиеву М.М. за оказанную помощь при выполнении экспериментальных и теоретических работ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Утехина А.Ю., Сергеев Г. Б. Органические наночастицы, Успехи химии, том 80, № 3, стр. 233-246, 2011.
2. Помогайло А.Д., Розенберг А. С., Джардималиева Г. И.. Термолит металлполимеров и их предшественников как метод получения нанокмполитов, Успехи химии, том 80, №3, стр. 272-303, 2011.
3. Терехин В.В.. Формирование упорядоченных ансамблей наночастиц методами блоксополимерной литографии, Успехи химии, том 80, № 5, стр.477-494, 2011
4. Əliyeva R.V., Əzizov A.H., Qəhrəmanov N.T. və b. Metal – polimer nanokompozitlərin alınma üsulu, Azərbaycan patenti İ2011 0058, 2011
5. Əliyeva R.V., Məmmədova Y.M., Seyidova X.H., Qarayeva E.M., Məmmədli R.Z. Müasir kimya və biologiyanın aktual problemləri. Beynəlxalq elmi konfrans. "İon maye katalitik sistemlər iştirakında (oligo)alkilləşmə prosesləri". Gəncə, 12-13 may, 2016, s. 84-86
6. Əliyeva R.V., Məmmədova Y.M., Seyidova X.H., Bağırova Ş.R. IX Bakinskaya Mejdunarodnaya Mamedaliyevskaya Konferentsiya po neftehimii. "Pirokondensatdan alınan fraksiyaların xloralüminat tipli ion mayeləri iştirakında (oligo)alkilləşməsi" Bakı, 4-5 oktyabr, 2016, s. 129.
7. Əliyeva R.V., Məmmədova Y.M. Qarayeva E.M., Xəlil X.S.. AMEA – nın akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun yaranmasının 80 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi Konfransı. "O–Ksilolun xloralüminat tipli ion mayeləri iştirakında (oligo)alkilləşməsi", Bakı, noyabr, 2016, s. 371-372
8. Алиева Р.В., Мамедова Е.М., Сеидова Х.Г., Караева Э.М., Халил Х.С., Азизбейли Э.И.. Приоритеты мировой науки: эксперимент и научная дискуссия. X Mejdunarodnaya Nauchnaya Konferentsiya. «(Олиго)алкилирование бензола и толуола C₆-C₁₂ α-олефинами в присутствии ионно-жидкостных каталитических систем», Северный Чарльстон, Южная Каролина, США, 17-18 февраля, 2016, с. 8 – 13.
9. Азизов А.Г., Алиева. Р.В., Мамедова Е.М., Багирова Ш.Р., Сеидова Х.Г.. Посвящена памяти академика В.Н.Ипатьева «Актуальные проблемы нефтехимии», V Российская Конференция, «(Олиго)алкилирование фракций Бакинских нефтей C₆-C₁₂ α-олефинами в присутствии ионных жидкостей» Звенигород, 18-21 октябры, 2016, с. 165-166
10. Əliyeva R.V., Məmmədova Y.M., Bağırova Ş.R., Məmmədli R.Z.. Gənc alimlərin I Beynəlxalq Elmi Konfransı. "Riforminq benzin fraksiyasının xloralüminat tipli ion mayeləri iştirakında C₆-C₁₀ α-olefinlərlə (oligo)alkilləşməsi" Gəncə, 17-18 oktyabr, 2016, s. 257
11. Əliyeva R.V. Məmmədova Y.M. Katalitik krekinqin və pirolizin "maye" qazlarının tərkibinə daxil olan karbohidrogenlərin ion-maye mühitlərində müxtəlif çevrilmələri. Journal of Baku Engineering University, Chemistry and Biology, Vol.1, No.1, p. 117-126, 2017
12. Aliyeva R.V., Mammadova Y.M., Bagirova Sh.R., Yusifov Y.Y., Gasimova L.Kh. Thermophysical Properties for Technical Thermodynamics. 6th Rostocker International Conference. " Thermophysical properties of (oligo)alkylate products obtained in the presence of ionic liquids" Rostock, Germany , 17-18 July, 2017, p. 51
13. Əliyeva R.V., Məmmədova Y.M., Qarayeva E.M. Aromatik karbohidrogenlərin ion maye tipli kompozit katalitik sistemlərin iştirakında (oligo)alkilləşmə prosesləri. Sumqayıt Dövlət Universiteti Elmi xəbərlər, cild 17, № 4, s. 31-37, 2017
14. Əliyeva R.V., Məmmədova Y.M., Seyidova X.H., Nəzərov İ.Q., İsmayılova A.A.. Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 94-cü ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların "Kimyanın aktual problemləri" XI Respublika Elmi Konfransı. " Aminhidroksloridlər, AlCl₃ və ZnCl₂ əsasında alınan ion mayeləri iştirakında (oligo)alkilləşmə" Bakı, 3-4 may, 2017, s. 71

15. Əliyeva R.V., Babaşova Y.M., Qarayeva E.M., Bağırova Ş.R. . Koordinasion birləşmələr kimyası: analitik kimyanın aktual problemləri, akademik Rəfiqə Əlirza qızı Əliyevanın 85 illik yubileyinə həsr olunmuş Beynəlxalq Elmi Konfrans. "*C₆-C₈ arenlərin C₆-C₁₂ α-olefinlərlə qarşılıqlı təsirindən alınan (oliqo)alkilləşmə məhsullarının fiziki-kimyəvi üsullarla analizi*" Bakı, 16-17 noyabr, 2017, s. 164-165
16. Əliyeva R.V., Babaşova Y.M., Bağırova Ş.R., Seyidova X.H., Yusifov Y.H., Məmmədov F.M.. Yanacaq, yanacaq komponentləri, xüsusi təyinatlı mayelər, yağlar və aşqarlar. Professor S.Ə.Sultanovun 90 illik yubileyinə həsr olunmuş respublika elmi-texniki konfransı, "*İon mayeləri iştirakında alınan (oliqo)alkilləşmə məhsullarının fiziki-kimyəvi göstəriciləri*", Bakı, 3 oktyabr, 2017, s. 8
17. Əliyeva R.V., Babaşova Y.M., Bektəşi N.R., Bağırova Ş.R., Qarayeva E.M.. Funksional monomerlər və xüsusi xassəli polimer materiallar: polimerlər, perspektivlər və praktiki baxışlar. Beynəlxalq Elmi Konfrans. "*İon maye tipli polimer-kompozit katalitik sistemlərin iştirakı ilə alınan (oliqo)alkilatların molekulyar göstəriciləri*" Bakı, 15-16 noyabr, 2017, s. 60
18. Əliyeva R.V., Babaşova Y.M., Qarayeva E.M., Məmmədli R.Z., Cəfərova R.Ə., Yölçüyeva Ü.C.. Нефтехимический синтез и катализ в сложных конденсированных системах, посвященной 100-летию юбилею академика Б.К.Эйналова. Международной научно – технической конференции. "*Riforminq prosesində alınmış fraksiyaların C₆-C₁₀ α-olefinlərlə (oliqo)alkilləşmə məhsullarının UV-spektroskopik tədqiqi*" Bakı, 29-30 iyun, 2017, s. 75
19. Алиева Р.В., Бабашова Е.М., Бекташи Н.Р., Багирова Ш.Р., Назаров И.Г., Исмаилова А.А. Олигомеры – 2017. XII Международная Конференция по химии и физикохимии олигомеров. «Молекулярные характеристики (олиго)алкилатных продуктов полученных в присутствии ионных жидкостей», Черногловка, 16 – 21 октября, 2017, с.110.
20. Babaşova Y.M., Vəliyeva F.M., Əliyeva R.V., Əzizbəyli H.R., Xəlil X.S.. *Aromatik karbohidrogenlərin α – olefinlərlə ion mayeləri iştirakında alkilləşmə proseslərinin optimallaşdırılması*. Elmi əsərlər- Azərbaycan Texniki Universiteti, № 4, s. 93 – 100, 2018
21. Babaşova Y.M., Əliyeva R.V., Bağırova Ş.R., Seyidova X.H., Qasımova L.X.. *Trietilammoniumxloralüminat ion mayesi iştirakında alınan (oliqo)alkilatların DSK vasitəsilə tədqiqi*. Elmi xəbərlər – Gəncə, № 3 (26), s. 28 – 34, 2018
22. Babashova Y.M., Aliyeva R.V., Aliyev B.M., Seidova X.H., Garayeva E.M.. Actual Problems of Modern Chemistry, Dedicated to the 90th Anniversary of the Academician Y.H. Mammadaliyev Institute of Petrochemical Processes. The International Scientific Conference. "*(Oligo)alkylation products obtained in the presence of ionic liquids*", Bakı, October 2 – 4, 2019, s. 119

UOT: 547.566+546.33

PARA-KREZOLUN 1-METİLSİKLOHEKSEN LƏ TSİKLOALKİLLƏŞMƏ REAKSİYALARININ TƏDQİQİ

İ.İ. ƏLƏKBƏROVA

Azərbaycan MEA akad. Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu

ialakbarova77@gmail.com

XÜLASƏ

Məqalədə para-krezolun 1-metilsikloheksenlə ortofosfat turşusu hopdurulmuş seolit-Y katalizatorunun iştirakında tsikloalkilləşmə reaksiyaları nəticəsində 2(1-metilsikloheksil)-4-metilfenolun sintezindən, reaksiyanın temperaturundan, ilkin xammalların mol nisbətlərindən, katalizatorun miqdarından, vaxtdan asılı olaraq ilkin xammalların və reaksiya məhsullarının qatılıqlarının dəyişməsinin tədqiqindən bəhs edilir. Tədqiqatların aparılmasında məqsəd reaksiyanın ayrı-ayrı optimal rejim parametrlərinin tapılması və reqressiv riyazi modellərinin yaradılmasından ibarətdir.

Açar sözlər: para-krezol, 1-metilsikloheksen, o-tsikloalkilləşmə, 2(1-metilsikloheksil)-4-metilfenol, optimallaşdırma, riyazi model.

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ ЦИКЛОАЛКИЛИРОВАНИЯ ПАРА-КРЕЗОЛА 1-МЕТИЛЦИКЛОГЕКСЕНАМИ РЕЗЮМЕ

В статье описан синтез 2(1-метилциклогексил)-4-метилфенола на основе реакции циклоалкилирования пара-крезола 1-метилциклогексенами в присутствии катализатора цеолита Y, нанесенного на ортофосфорную кислоту, исследовано изменение концентрации исходных веществ и продуктов реакции в зависимости от температуры, мольного соотношения исходных веществ, количества катализатора, времени реакции. Цель проведенных исследований заключалась в нахождении оптимальных режимов для отдельных параметров реакции и создании регрессионной математической модели

Ключевые слова: пара-крезол, 1-метилциклогексен, o-циклоалкилирование, 2(1-метилциклогексил)-4-метилфенол, оптимизация, математическая модель

STUDY OF THE REACTIONS OF CYCLOALKYLATION OF PARA-CRESOL WITH 1 METHYLCYCLOHEXENES

ABSTRACT

The article describes the synthesis of 2 (1-methylcyclohexyl) -4-methylphenol based on the cycloalkylation reaction of para-cresol with 1-methylcyclohexenes in the presence of a catalyst of zeolite Y supported on phosphoric acid; the change in the concentration of starting substances and reaction products depending on temperature, molar ratio of starting materials, amount of catalyst, reaction time. The purpose of the research was to find optimal modes for individual reaction parameters and create a regression mathematical model

Key words: para-cresol, 1-methylcyclohexene, o-cycloalkylation, 2 (1-methylcyclohexyl) -4-methylphenol, optimization, mathematical model

Müasir dövrün elə bir sahəsi yoxdur ki, orada alkilfenolların və onların törəmələrinin istifadə sahələrinə rast gəlinməsin. İlk növbədə bu alkilfenolların törəmələrinin toksiki xassələrinin zəif olması ilə izah olunur. Təsadüfi deyil ki, onlar tibbi ləvazimatların, uşaq oyuncaqlarının, yeyinti məhsulları ilə kontaktda olan materialların və s. alınmasında geniş istifadə olunurlar.

Alkilfenollar fenolların müxtəlif katalitik sistemlərin iştirakında alkilləşdirici agentlərlə (olefinlər, spirtlər, alkilhaloidlər, tsikloolefinlər və s.) alkilləşmə reaksiyalarından alınır [1-4]. Alkilləşmə reaksiyaları üçün müxtəlif turş katalizatorlardan: sulfat, sirkə, fosfat turşularından, kationitlərdən, metal oksidlərdən, alümosilikatlardan və s. istifadə olunur [5-8].

Təqdim olunan məqalə para-krezolun orto-fosfat turşusu hopdurulmuş Seolit-Y katalizatorunun iştirakında 1-metiltsikloheksenlə orto-tsikloalkilləşmə reaksiyasının tədqiqinə, optimal rejim parametrlərinin tapılması və reqressiv riyazi modelin yaradılmasına həsr olunmuşdur.

Təcrübi hissə

Para-krezolun orto-tsikloalkilləşmə reaksiyası qarışdırıcı, termometr və damcı qfı ilə təchiz olunmuş üçboğazlı kolbada aparılmışdır. Kolbaya hesablanmış miqdarda para-krezol, katalizator doldurub qızdırılır. Temperatur 40°C-ə çatdıqda üzərinə 30 dəq. ərzində 1-metiltsikloheksen əlavə edilir. Sonra temperatur qaldırılır və qarışma 2-6 saat davam etdirilir. Reaksiya məhsulları filtrləmə yolu ilə katalizatordan süzülüb ayrılır və rektifikasiya olunur.

Reqresiya modelinin tərtib olunması üçün qəbul olunmuş plan əsasında bütün amillərin eyni zamanda dəyişdirilməsindən ibarət olan təcrübənin çox faktorlu ortoqonal planlaşdırılması üsulundan istifadə olunmuşdur

1 sayılı cədvəldə təcrübənin ortoqonal planlaşdırılmasının matrisaları verilmişdir. Burada "+1", "-1", "0"-yuxarı, aşağı və baza səviyyələrinin kodlaşdırılmış qiymətləri -1,414 və +1,414 ulduzlu nöqtələrin kəmiyyətidir.

Məqsədli məhsulun çıxımı $Y_1\%$ və prosesin selektivliyi $Y_2\%$ optimallaşdırma parametrləridir.

Cədvəl 1. Planlaşdırmanın matrisaları və təcrübələrin nəticələri.

Dəyişənlər Təcrübənin №-si	X_1	X_2	X_3	X_4	Parametrlər	
					$Y_1\%$	$Y_2\%$
1	+	+	+	+	70.4	81.5
2	+	+	+	-	65.18	84.3
3	+	+	-	+	45.2	72.9
4	+	+	-	-	41.1	72.9
5	+	-	+	+	44.6	88.7
6	+	-	+	-	39.5	89.3
7	+	-	-	+	35.7	74.5
8	+	-	-	-	31.2	79.6
9	-	+	+	+	68.5	80.2
10	-	+	+	-	47.6	81.8
11	-	+	-	+	56.9	79.6
12	-	+	-	-	51.3	84.7
13	-	-	+	+	36.1	76.4
14	-	-	+	-	32.4	78.5
15	-	-	-	+	32.9	75.7
16	-	-	-	-	28.6	80.8
17	+1.414	0	0	0	48.4	61.7
18	-1.414	0	0	0	29.7	85.7
19	0	+1.414	0	0	64.8	82.2
20	0	-1.414	0	0	33.5	88.4
21	0	0	+1.414	0	62.3	82.3
22	0	0	-1.414	0	56.2	90.2
23	0	0	0	+1.414	70.7	82.3
24	0	0	0	-1.414	35.6	91.7
25	0	0	0	0	48.6	80.5

Giriş parametrlərinin dəyişmə həddi əvvəlcədən seçilmişdir.

$$80^{\circ}\text{C} \leq x_1 \leq 140^{\circ}\text{C}; \quad 2 \leq x_2 \leq 6_s$$

$$0.5:1 \leq x_3 \leq 3:1 \text{ mol/mol} \quad 5 \leq x_4 \leq 20\%$$

Optimallaşdırmanın çıxış parametrlərinin Y_k giriş dəyişənlərindən riyazi asılılığı ikinci dərəcəli reqresiya tənliyi şəklində göstərilmişdir:

$$Y_k = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i \cdot x_i + \sum_{i=1}^n b_{ij} \cdot x_i \cdot x_j = \sum_{i=1}^n b_{ii} \cdot x_i^2 \dots \quad (1)$$

burada: x_i -modelin faktorlarının kodlaşdırılmış qiyməti, n -faktorların sayı, b_0 -konstant, b_i - xətti effektlər, b_{ij} -təsir effektləri, b -kvadratik effektlərdir. reqresiya tənliyinin əmsallarının qiymətləri təcrübə yolu ilə alınmış nəticələrin avtomatlaşdırılmış riyazi işlənməsi üçün Mathwoks kompaniyası tərəfindən hazırlanmış formuladan istifadə olunmuşdur.

$$b_i = \frac{\sum_{i=1}^{18} x_i y_u}{20} \quad (2); \quad b_{ij} = \frac{\sum_{i=1}^{16} x_{iu} \cdot x_{ju} \cdot y_u}{16} \quad (3); \quad b_{ii} = \frac{\sum_{i=1}^{25} x_{iu}^2 \cdot y_u}{8} \quad (4); \quad b_0 = \frac{\sum_{i=1}^{25} y_u}{25} \quad (5);$$

$$b_0 = b_0 - 0.8b_{11} - 0.8b_{22} - 0.8b_{33} - 0.8b_{44} \quad (6)$$

Təcrübənin nəticələrinin işlənməsi reqresiyanın ikinci dərəcəli əmsallarının tapılmasına imkan vermişdir.

$$b_0 = 48.95; \quad b_1 = 6.18; \quad b_2 = 8.92; \quad b_3 = 3.18; \quad b_4 = 3.71; \quad b_{11} = -0.28; \quad b_{22} = 1.91; \quad b_{33} = 1.83;$$

$$b_{44} = -1.3; \quad b_{12} = 4.18; \quad b_{13} = 0.29; \quad b_{14} = 0.03; \quad b_{23} = 0.04; \quad b_{24} = -0.39; \quad b_{34} = 0.11;$$

$$b_0 = 48.95 - 0.8 \cdot (-0.28) - 0.8 \cdot (1.91) - 0.8 \cdot (1.83) - 0.8 \cdot (-1.3) = 47.22$$

$$c_0 = 75.37; \quad c_1 = -1.71; \quad c_2 = 0.88; \quad c_3 = 2.12; \quad c_4 = -0.68; \quad c_{11} = -65; \quad c_{22} = 1.43; \quad c_{33} = -1.64; \quad c_{44} = -0.29; \quad c_{12} = -1.0; \\ c_{13} = 1.48; \quad c_{14} = 0.97; \quad c_{23} = 1.85; \quad c_{24} = 0.67; \quad c_{34} = 1.05;$$

$$c_0 = 75.37 - 0.8 \cdot (-6.5) - 0.8 \cdot (1.43) - 0.8 \cdot (-1.64) - 0.8 \cdot (-0.29) = 80.97$$

Sonra aşağıdakı mərhələlərdən ibarət olan statistik analiz aparılmışdır: dispersiyanın qiyməti (təcrübənin xətlərinin qiymətləri); Student meyarına əsasən reqresiya tənliyinin əmsallarının qiymətlərinin yoxlanması; Fişer meyarından istifadə etməklə modelin adekvantlığının qiymətləndirilməsi. Dispersiya (təcrübə xətasının paylanması) əlavə təcrübələr əsasında y_{k0}^m , baza səviyyəsi əsasında təyin edilmişdir. Bunun üçün (7) formulasından istifadə etməklə, hər bir əmsal üçün "t" meyarının qiyməti təyin olunmuşdur. Student meyarının $P=0.05$ səviyyə dərəcəsi qiymətləndiricisi üçün və sərbəstlik dərəcəsi $f=3$ olanda cədvəl qiyməti: $t_p(f=3)=3.18$. O, deməkdir əgər $t \leq 3.18$ həmin əmsalı əhəmiyyətsiz hesab edə bilərik.

$$t = \frac{|b_i|}{S_{b_i}} \quad (7)$$

$$S_{b_i} = \sqrt{\frac{S_{boc}^2}{N}} \quad (8)$$

$$S_{boc}^2 = \frac{\sum_{i=1}^m (y_{k0}^{cp} - y_{k0}^m)^2}{m-1} \quad (9)$$

$$y_{1k0}^{cp} = \frac{1}{4} (48+47+49+50) = 48.5$$

$$S_{\text{coxalma}}^2 = 1.666; S_{1\text{coxalma}} = 1.288; S_{1b_0} = 0.258 \quad (10)$$

$$S_{1b_i} = 0.288; S_{1b_{ii}} = 0.456; S_{1b_{ij}} = 0.322$$

S_{1b_i} qiymətini yerinə qoymaqla (7) tənliyindən bütün əmsallar üçün t qiyməti təyin edilmişdir. Hesablamalar göstərdi ki, $t_{11}=0.5$; $t_{13}=0.9$; $t_{14}=0.1$; $t_{24}=1.3$; $t_{34}=0.4$ qiymətləri $t_{\text{F}}=3.18$ cədvəl qiymətindən az olduqları üçün, b_{11} , b_{13} , b_{14} , b_{23} , b_{24} , b_{34} əmsallarını az əhəmiyyətli olduqları üçün tənlikdən çıxarmaq olar.

Sonra orta çıxım y_{2k0}^{cp} funksiyası hesablanmışdı:

$$y_{2k0}^{\text{cp}} = \frac{1}{4}(78.5+79.5+80+82)=80$$

(9) tənliyində təcrübələrin orta xətası yerinə qoyularaq $S_2^2 = 1.625$; $S_2 = 1.275$ tapılır.

(8) tənliyindən S_2^2 -ni bilərək $S_{2C_0} = 0.255$; $S_{2C_1} = 0.285$; $S_{2C_{ii}} = 0.454$ $S_{2C_{ij}} = 0.318$ müəyyən edilir.

S_{2C} qiymətini yerinə yazmaqla hər bir əmsal üçün Student meyarı təyin olunur.

Alınan qiymətlərin doğruluq ehtimalı üçün $t_j = \frac{|b_j|}{S_b}$, burada b_j - əmsallarının mütləq qiymətləri, t_j -alınan qiymətlərin doğruluq ehtimalı.

Hesablamalar nəticəsində təyin olunmuş $t_4=2.39$; $t_{44}=1.1$; $t_{24}=2.2$ qiymətləri $t_{\text{F}}=3.18$ cədvəl qiymətindən aşağı olduğuna görə C_4 , C_{44} , C_{24} əmsallarını nəzərə almamaq olar və onları tənlikdən çıxarıq. Bu zaman alırıq:

$$y_2 = 80.97 - 1.71 \cdot x_1 + 0.88 \cdot x_2 + 2.12 \cdot x_3 - 6.5 \cdot x_1^2 + 1.43 \cdot x_2^2 - 1.64 \cdot x_3^2 - 1 \cdot x_1 x_2 + 1.48 \cdot x_1 x_3 + 0.97 \cdot x_1 \cdot x_4 + 1.85 \cdot x_2 \cdot x_3 + 1.05 \cdot x_3 \cdot x_4 \quad (11)$$

Beləliklə, (10) və (11) tənlikləri ölçüsüz regression model kimi təsəvvür oluna bilər. Həll edəcəyimiz sonrakı məsələ Fişer meyarından istifadə etməklə alınan tənliyin adekvatlığının yoxlanılmasıdır. Fişer meyarı aşağıdakı tənliklə ifadə edilir:

$$F = \frac{S_{ad}^2}{S_{bo}^2} \quad (12)$$

$$S = \frac{\sum_{u=1}^N (y_u^{\text{eks}} - y_u^h)^2}{N-1} \quad (13)$$

Burada S_{ad} -adekvatlıq dispersiyası; S_{bo} -təcrübənin xətası.

(13) tənliyində ədədi qiymətləri yerinə qoyduqdan sonra $S_{1ad}^2 = 4.74$; $S_{2ad}^2 = 3.23$ olaraq (12) tənliyində S_{2ad}^2 və S_{bo}^2 qiymətlərini yerinə qoyduqdan sonra Fişer kriteriyasının $F_{\text{F}}=8.69$ və $F_{2\text{F}}=8.73$ qiymətlərinin alırıq. Fişer cədvəlindən səviyyə qiymətləndiricisi $P=0,005$ (5% xəta kifayət edilsin) və $f_1=3$ üçün $F_{ad}=8,73$ tapılır. Əgər $F < F_{ad}$, onda regressiya tənliyi adekvat qəbul edilir. Birinci halda $8,69 < 8,73$. Deməli, alınan tənlik təcrübəni olaraq təsvir edir və bu tənliklərdən (10) və (11) optimallaşdırma məsələlərinin həllində və həmçinin giriş dəyişənlərinin geniş dəyişmə həddində tədqiq olunan reaksiyalarda istifadə etmək olar.

Növbəti məsələ çıxma təsir edən amillərin ölçüsüz koordinat sistemindən ölçü vahidləri olan koordinat sisteminə, yəni x_1, x_2, x_3 -dən z_1, z_2, z_3 -dən keçməkdir.

$$y_1 = 36.187 + 0.073 \cdot z_1 - 7.03 \cdot z_2 - 1.56 \cdot z_3 + 1.07 \cdot z_4 + 0.48 \cdot z_2^2 + 1.17 \cdot z_3^2 - 0.023 \cdot z_4^2 + 0.0697 \cdot z_1 \cdot z_2$$

$$y_2 = 6.5 - 1.434 \cdot z_1 - 1.885 \cdot z_2 - 3.34 \cdot z_3 + 0.69 \cdot z_4 - 0.0072 \cdot z_1^2 + 0.375 \cdot z_2^2 - 1.05 \cdot z_3^2 - 0.0166 \cdot z_1 \cdot z_2 + 0.0396 \cdot z_1 \cdot z_3 + 0.0043 \cdot z_1 \cdot z_4 + 0.74 \cdot z_2 \cdot z_3 + 0.112 \cdot z_3 \cdot z_4$$

Alınmış reqresiya modelindən istifadə etməklə komputer vasitəsilə optimallaşdırma məsələsinin həlli üçün xətti proqramlaşdırma Matlab-6.5 proqramından istifadə olunmuşdur [9-15].

Məsələnin həlli üçün müasir qeyri-xətti proqramlaşdırma məsələsindən istifadə etməklə müəyyən olunmuşdur ki, $t=130^\circ\text{C}$ temperaturda, ilkin komponentlərin 3:1 mol nisbətində, reaksiyanın $t=6$ saat aparılma müdətində, katalizatorun 5% miqdarında məqsədli məhsulun çıxımı $y_1=64\%$, selektivliyi isə $y_2=87\%$ təşkil edir. Dəyişənlərin müəyyən olunmuş hesablanmış optimal qiymətləri əsasında yoxlama üçün təcrübə qoyulmuşdur. Bu isə, çıxımın 64%, selektivliyin isə $y_2=86.5\%$ təyin olunmasına imkan verməklə, işlənmiş reqresiv modelin münasib olduğunu sübut edir.

İSTİFADƏ OLUNMUŞ ƏDƏBİYYAT

1. Агамалиев З.З., Кулиев Ф.В., Расулов Ч.К. Взаимодействие *n*-крезола с компонентами фракции 130-190°C продуктов пиролиза в присутствии катализатора КУ-23. Нефтепереработка и нефтехимия, 2017, №8, с.31-34
2. Чукичева И.Ю., Федорова И.В., Шумова О.А. и др. Алкилирование *n*-крезола камфеном под действием алюминийсодержащих катализаторов. Химия растительного сырья, 2010, №4, с.63-66
3. Pokrovskaya S.V., Korbut Ye.YA. Innovative ideas for the modernization of the phenol alkylation process to improve the quality of alkylate. Promyshlennost. Prikladnyye nauki. Khimicheskaya tekhnologiya, 2018, №11, pp. 101-107
4. Dana Vitvarova, Lenka Lupinkova, Martin Kubu. Akylation of phenols and acylation 2-methoxynaphthalene over SSZ-33 zeolites. Microporous and Mesoporous Materials, 2015, Vol. 210, pp. 133-141
5. Коренев Д.К., Заворотный В.А., Келарев В.Б. Поиск катализатора алкилирования фенола олефинами. ХТТМ, 2003, №1, с. 61-64
6. Mirzoyev V.H., Abbasov V.M., Rasulov Ch.K., Aghamaliyev Z.Z. Selective catalytic alkylation of cycloalkylation of phenol with alkyl- and alkenylcyclohexenenes. Processes of petrochemistry and oil refining, 2017, Vol.18, №4, pp.341-350
7. Агамалиев З.З., Аббасов В.М., Расулов Ч.К. и др. Синтез пространственно-затрудненных метилциклоалкилфенолов и некоторые особенности реакции аминометилирования их аминоктилонилимидазолином // Химия и химическая технология. 2019. Т.62, №2, С.17-24.
8. Zukowski W., Berkowicz G., Baron J. et al. Selective phenol methylation to 2,6-dimethylphenol in a fluidized bed of iron-chromium mixed oxide catalyst with *o*-cresol circulation // Chemistry Central Journal. 2014. Vol.8, №1. P.51-65.
9. Marianna Czaplicka. Sources and transformations of chlorophenols in the natural environment. Science of the Total Environment, 2004, № 322, pp. 21-39
10. Сирота А.А. Методы и алгоритмы анализа данных и их моделирование в MATLAB: учеб. пособие. Санкт-Петербург: изд.-во "БХВ-Петербург", 2016, 384 с.
11. Matlab-8 The Math works. Inc. All Right Reserved USA. 2010
12. Кулаков Т.Т. Анализ и синтез систем автоматического регулирования. М.: Новое знание, 2003, 135 с.

13. Слинько М.Г. Основы и принципы математического моделирования каталитических процессов. Новосибирск: Инст. катализа им. Г.К.Борескова, 2004, 488 с.
14. Steimel J., Harrmann M., Schembecker G., Engell S. Model-based conceptual design and optimization tool support for the early stage development of chemical processes under uncertainty. Computers & Chemical Engineering, 2013, Vol.59, pp.63-73
15. Won Je Lee, Jonggeol Na, Kyeongsu Kim et al. NARX modeling for real-time optimization of air and gas compression systems in chemical processes. Computers & Chemical Engineering, 2018, Vol.115, pp.262-274.

UOT 633.1:633.11:631.52

QURAQLIQ ŞƏRAİTİNDƏ SİNTETİK BUĞDA GENOTİPLƏRİNDƏ BİOMORFOLOJİ VƏ BİOKİMYƏVİ GÖSTƏRİCİLƏRİN TƏDQIQI

M.Ə. BABAYEVA

AMEA Genetik Ehtiyatlar İnstitutu Bakı AZ1106, Azadlıq pros.155, Azərbaycan

ameagei@mail.ru

XÜLASƏ

Məqalədə dəmyə şəraitində tədqiq olunan 15 sintetik buğda nümunəsinin dənində biomorfoloji və keyfiyyət göstəriciləri öyrənilərək, gələcəkdə məqsədyönlü seleksiya prosesində yeni yüksək keyfiyyətli sortların yaradılması prosesində istifadə olunma mümkünlüyü araşdırılmışdır. Belə ki, Cəlilabad Təcrübə Bazasında əkilmiş nümunələrdə seçilmiş agromorfoloji əlamətləri təyin etmək üçün hər tədqiq olunan genotiplərin orta hissələrindən təsadüfi olmaqla seçilərək etikətlənmiş 5 bitki ölçülüb və onların orta qiyməti götürülmüşdür. Biokimyəvi göstəricilərinin öyrənilməsi üçün buğdanın dənindən un şəklində istifadə olunmuşdur. Nəticələr göstərdi ki, dəndə zülalın miqdarı, 1000 dənin kütləsi, triptofanla tərs mütənəsibdir. Eləcə də, sünbülün kütləsi və min dənin kütləsi sünbülcüklərin sayı ilə sıx əlaqədar olduğu müəyyən olunmuşdur. Analiz olunan sintetik heksaploid buğda genotipləri arasında Karahan sortundan yüksək zülal miqdarına malik nümunələr müəyyən olunmuşdur. Nəticədə №12 LEUC 84693 / Ae.sq. (310) // ADYR, №16 UKROD1530.94 / Ae.sq. (446) // KATIA1, №20 UKROD1530.94 / Ae.sq. (312) // BAGCI2002, №23 UKR-OD 1871.94 / Ae.sq. (213) // MEZGIT6, №24 UKR-OD 952.92 / Ae.sq. (409) // SONMEZ и №25 UKR-OD 952.92 / Ae.sq. (409) // SONMEZ genotiplərdən seleksiya proqramlarında ilkin donor material kimi istifadə edilməsi tövsiyə olunur.

Açar sözlər: sintetik heksaploid buğda, biomorfolojiya, zülal, lizin, triptofan.

ИЗУЧЕНИЕ БИОМОРФОЛОГИЧЕСКИХ И БИОХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ГЕНОТИПОВ СИНТЕТИЧЕСКОЙ ПШЕНИЦЫ В УСЛОВИЯХ ЗАСУХИ

РЕЗЮМЕ

В статье изложены материалы исследования биоморфологических и качественных показателей 15 образцов синтетической пшеницы, выращенных в условиях засухи, а также рассматривается возможность их использования с целью создания высококачественных новых сортов в процессе целенаправленной селекции. Для определения агроморфологических признаков из образцов, посаженных на Джалилабадской экспериментальной базе, в случайном порядке было отобрано по 5 растений каждого изученного генотипа, и среднее значение по каждому показателю было включено в статистический анализ. Для изучения биохимических свойств зерно пшеницы перемалывалось. Анализ результатов показал, что количество белка в зерне и вес 1000 зерен обратно пропорциональны количеству содержащегося в нем триптофана. Также было обнаружено, что масса колоса и масса 1000 зерен тесно связаны с количеством колосков. Среди проанализированных генотипов синтетической гексаплоидной пшеницы были выявлены образцы с более высоким содержанием белка по сравнению со стандартным сортом Карahan. В результате генотипы №12 LEUC 84693 / Ae.sq. (310) // ADYR, №16 UKROD1530.94 / Ae.sq. (446) // KATIA1, №20 UKROD1530.94 / Ae.sq. (312) // BAGCI2002, №23 UKR-OD 1871.94 / Ae.sq. (213) // MEZGIT6, №24 UKR-OD 952.92 / Ae.sq. (409) // SONMEZ и №25 UKR-OD 952.92 / Ae.sq. (409) // SONMEZ рекомендуется использовать в качестве основного донорского материала в селекционных программах.

Ключевые слова: синтетическая гексаплоидная пшеница, биоморфология, белок, лизин, триптофан.

STUDY OF BIOMORPHOLOGICAL AND BIOCHEMICAL INDICATORS IN SYNTHETIC WHEAT GENOTYPES IN DROUGHT CONDITIONS

ABSTRACT

The article presents research materials on biomorphological and qualitative indicators of 15 samples of synthetic wheat grown under drought conditions and considers the possibility of their use in order to create high-quality new varieties in the process of targeted selection. To determine the selected agromorphological characters from the samples planted on the Jalilabad experimental base, 5 plants were randomly selected of each studied genotype, and their average value was included in the statistical analysis. To study the biochemical properties, the wheat grain was ground. An analysis of the results showed that the amount of protein in the grain and the weight of 1000 grains are inversely

proportional to the amount of tryptophan contained in it. It was also found that the weight of the spike and the mass of 1000 grains are closely related to the number of spikelets. Among the analyzed genotypes of synthetic hexaploid wheat, samples were identified with a higher protein content compared to the standard Karahan variety. As a result, genotypes №12 LEUC 84693 / *Ae.sq.* (310) // ADYR, №16 UKROD1530.94 / *Ae.sq.* (446) // KATIA1, №20 UKROD1530.94 / *Ae.sq.* (312) // BAGCI2002, №23 UKR-OD 1871.94 / *Ae.sq.* (213) // MEZGIT6, №24 UKR-OD 952.92 / *Ae.sq.* (409) // SONMEZ и №25 UKR-OD 952.92 / *Ae.sq.* (409) // SONMEZ is recommended to be used as the main donor material in breeding programs

Key words: synthetic hexaploid wheat, biomorphology, protein, lysine, tryptophan.

Giriş

Yer üzündə yaşayan insanların gündəlik kalorili ehtiyaclarının 20% -dən çoxunun buğdadan və buğdadan alınan məhsullar vasitəsi ilə təmin edilir[3]. Buğda və buğda məhsullarının tərkibindəki karbohidratlar, zülallar və yağlardan başqa vitaminlər, pəhriz lifləri və bəzi fitokimyəvi maddələrdə sağlamlıq baxımından insan orqanizminə müsbət təsir göstərir. Bu maddələr diabet, ürək-damar, xərçəng kimi xəstəliklərinin inkişaf riskini azaldır[11].

Buğdanın ən yaxın qohumu olan *Aegilops* L. cinsinin genetik potensialını özündə cəmləşdirən sintetik buğda, dünyanın aparıcı mərkəzlərinin seleksiya proqramlarında geniş istifadə olunur, bu da mənbə materialının genotipik müxtəlifliyinin əhəmiyyətli dərəcədə genişlənməsinə, biotik və abiotik streslərə davamlı yeni buğda formalarının istehsalına kömək edir[4]. Sintetik heksaploid buğdaları ($2n = 6x = 42$; AABBDD) daha böyük məhsuldar potensiala malik olduğu təsdiqlənmişdir [7]. Eləcə də bu buğdaların dərin tərkibində zülalın miqdarının çox olması ədəbiyyat məlumatları üst-üstə düşür. Sintetik heksaploid buğdanın tərkibində 12.5-23.6% arasında tərəddüd edən zülal mövcuddur [5]. Sintetik heksaploid buğda yumşaq buğdaya nisbətən daha yüksək zülal, lizin, nişasta, B qrup vitaminləri ilə zəngin tərkibə malikdir[8]. Biz bilirik ki, amin turşuların orqanizmdə çatışmazlığı nəticəsində bir sıra xəstəliklər əmələ gəlir. Əvəzolunmayan amin turşuları orqanizm tərəfindən hasil olunmur. Ona görə də qidanın tərkibində amin turşularının və eləcə də əvəzolunmayan amin turşuların yüksək olması orqanizm üçün faydalıdır [1, 2]. Həmçinin sintetik heksaploid buğda əlverişsiz xarici mühit şəraitində dözümlüdür. Bu buğda zəif torpaq və uyğun olmayan iqlim şəraitində yüksək səviyyədə yetişdirilə bilər [9]. Yumşaq buğda ilə sintetik buğda genotiplərinin keyfiyyət xüsusiyyətlərini qarşılaşdırdıqda sintetik buğda genotiplərinin statistik olaraq vacib daha yüksək zülal miqdarına sahib olduğu bildirilmişdir[10].

İşin məqsədi quraqlıq şəraitində yetişən sintetik heksaploid buğda nümunələrinin biomorfoloji və keyfiyyət göstəricilərini öyrənilərək, gələcəkdə məqsədyönlü seleksiya prosesində yeni yüksək keyfiyyətli sortların yaradılması istifadə olunma mümkünlüyü araşdırılması olmuşdur.

Tədqiqatın metodu

Analiz məqsədilə 15 sintetik buğda nümunəsi №9 AISBERG/*Ae.sq.*(369)//DEMİR, №10 LEUC 84693/*Ae.sq.*(310)//ADYR, №12 LEUC 84693/*Ae.sq.*(310)//ADYR, №13 LEUC 84693/*Ae.sq.*(1026) // GEREK79, №14 UKROD952.92/*Ae.sq.*(409)//SONMEZ, №15 UKROD952.92/*Ae.sq.*(409)//SONMEZ, №16 UKROD1530.94/*Ae.sq.*(446)//KATIA1, №17 UKR-OD 1530.94/*Ae.sq.*(311)//EKİZ, №18 UKR-OD 1530.94/*Ae.sq.*(311)//EKİZ, №19 UKR-OD 1530.94/*Ae.sq.*(311)//EKİZ, №20 UKROD1530.94/*Ae.sq.*(312)//BAGCI2002, №22 LEUC 84693/*Ae.sq.*(1026)//GEREK79, №23 UKR-OD 1871.94/*Ae.sq.*(213)//MEZGIT6, №24 UKR-OD 952.92/*Ae.sq.*(409)//SONMEZ, №25 UKR-OD 952.92/*Ae.sq.*(409)//SONMEZ və bir standart №11 KARAHAN sortu Cəlilabad TB-da

əkilməmişdir. Analizlər əsasən ümumi qəbul olunmuş metodlarla aparılmışdır [6]. Genotiplərdə zülalın miqdarının təyini Keldal üsulu ilə aparılır. Narın üyüdülmüş nümunədən 0,3-0,5 qr götürüb, Keldal kolbasına tökülərək üzərinə 5-7 ml qatı sulfat turşusu, 1 qr katalizator əlavə edilib yandırılır. Keldal aparatında qovulur, sonra titirlənərək azotun miqdarı təyin edilir.

Lizinin miqdarını isə A.S. Museyko və A.F. Sisoeva üsulu ilə iki təkrar olmaqla probirkaya 30 mq un əlavə edib, 2%-li Na_2CO_3 -də 10 dəq. 80° -də su hamamında hidroliz etməklə təyin edilir.

Nümunələrdə triptofanın miqdarını A. Ermakov, N.R. Yaroş üsulu ilə təyin edilir. Bunun üçün 200 mq narın üyüdülmüş nümunədən götürüb 100 ml ölçü kolbasına tökülür. 25%-li KOH -da həll olmuş 4%-li jelatin məhlulu tökülür. 18-20 saat müddətində 40°C temperaturda hidroliz edilərək təyin edilir.

Tədqiqat işinin müzakirəsi və onun nəticələri

Tədqiqat üçün quraqlıq şəraitdə səpilmiş 15 sintetik heksaploid buğda genotiplərindən məhsul toplanaraq 5 məhsuldarlıq elementi üzrə müqayisəli təhlil edilmişdir (Cədvəl 1). Məhsuldarlıqda əsas gövdədəki sünbülün kütləsi ümumi məhsuldarlığın əsasını təşkil edir. Bu elementdə baş verən dəyişiklik bir sünböldə olan dənin kütləsinə, sayına və 1000 dənin kütləsinə birbaşa təsir edir. Cədvəldən göründüyü kimi sünbülün kütləsi №12 LEUC84693/*Ae.sq.*(310)//ADYR, №16 UKROD1530.94/*Ae.sq.*(446)//KATIA1, №18 UKR-OD 1530.94/*Ae.sq.*(311)//EKIZ, №19 UKR-OD 1530.94/*Ae.sq.*(311)//EKIZ və №20 UKROD1530.94/*Ae.sq.*(312)//BAGCI2002 nümunələrdə daha yüksəkdir. Tədqiq etdiyimiz nümunələrdə sünbülün kütləsində baş verən dəyişməyə görə də fərqlilik müşahidə edilmişdir. Sünbülün kütləsində №22 LEUC 84693/*Ae.sq.*(1026)//GEREK79, №24 UKR-OD 952.92/*Ae.sq.*(409)//SONMEZ və standart KARAHAN sortuasağı nəticə göstərmişdir. Bəzi sintetik heksaploid buğda genotiplərində isə

Cədvəl 1. Cəlilabad TB-da əkilməmiş sintetik heksaploid buğda nümunələrində məhsuldarlıq göstəricilərinin müqayisəsi (2018)

Nö	Nümunələrin adı	BB, sm	SU, sm	SPS, ədəd	SK, qr	MDK, qr
1	№9 AISBERG/ <i>Ae.sq.</i> (369)//DEMİR	144.0	11.0	16	1.979	47.13
2	№10 LEUC 84693/ <i>Ae.sq.</i> (310)//ADYR	113.0	10.3	16	1.619	49.17
3	№12 LEUC 84693/ <i>Ae.sq.</i> (310)//ADYR	134.0	9.8	18	2.432	40.11
4	№13 LEUC84693/ <i>Ae.sq.</i> (1026)//GEREK79	128.0	10.5	19	1.875	44.87
5	№14 UKROD952.92/ <i>Ae.sq.</i> (409)//SONMEZ	126.0	10.0	16	1.89	48.10
6	№15 UKROD952.92/ <i>Ae.sq.</i> (409)//SONMEZ	124.0	9.0	14	1.744	48.79
7	№16 UKROD1530.94/ <i>Ae.sq.</i> (446)//KATIA1	123.0	12.5	21	2.272	42.18
8	№17 UKR-OD 1530.94/ <i>Ae.sq.</i> (311)//EKIZ	129.0	11.1	18	1.741	47.12
9	№18 UKR-OD 1530.94/ <i>Ae.sq.</i> (311)//EKIZ	122.0	12.0	18	2.558	46.18
10	№19 UKR-OD 1530.94/ <i>Ae.sq.</i> (311)//EKIZ	127.0	10.0	17	2.291	56.17
11	№20 UKROD1530.94/ <i>Ae.sq.</i> (312)//BAGCI2002	126.5	8.2	14	2.06	41.45
12	№22 LEUC 84693/ <i>Ae.sq.</i> (1026)//GEREK79	114.6	7.5	13	1.091	42.78
13	№23 UKR-OD 1871.94/ <i>Ae.sq.</i> (213)//MEZGIT6	120.0	9.9	17	1.944	46.27
14	№24 UKR-OD 952.92/ <i>Ae.sq.</i> (409)//SONMEZ	130.0	8.5	15	1.194	42.80
15	№25 UKR-OD 952.92/ <i>Ae.sq.</i> (409)//SONMEZ	130.5	9.9	18	1.776	44.98
16	№11 KARAHAN	143.0	15.0	15	1.174	48.12

BB- bitkinin boyu, SU- sünbülün uzunluğu, SPS - sünböldəki sünbülcüyün sayı, SK – sünbülün kütləsi, MDK -min dənin kütləsi sünbülün kütləsində artma müşahidə edilmişdir. Məsələn: №12 LEUC 84693/*Ae.sq.*(310)//ADYR, №16 UKROD1530.94/*Ae.sq.*(446)//KATIA1, №18 UKR-

OD 1530.94/*Ae.sq.*(311)//EKIZ, №19 UKR-OD 1530.94/*Ae.sq.*(311)//EKIZ və №20UKROD1530.94/*Ae.sq.*(312)//BAGCI2002nünunələri daha yüksək göstərici göstərmişdir. №9AISBERG/*Ae.sq.*(369)//DEMİR, №16UKROD1530.94/*Ae.sq.*(446)//KATIA1, №14UKROD952.92/*Ae.sq.*(409)//SONMEZ, №17 UKR-OD 1530.94/*Ae.sq.*(311)//EKIZ, №18 UKR-OD 1530.94/*Ae.sq.*(311)//EKIZ və №19 UKR-OD 1530.94/*Ae.sq.*(311)//EKIZ bir neçə əlamətə görə yüksək nəticə göstərdiyi üçün seleksiyada istifadəsi məsləhət görülür.

Buğdanın keyfiyyətini öyrənmək üçün ən geniş işlənən parametrlər olan zülalın miqdarı, ətraf və genetik faktorlarla bağlı olaraq dəyişməkdə olduğu və xüsusilə ətraf faktorlardan torpağın məhsuldarlığı, yetişdiyi fəsil içərisindəki yağış miqdarı, hava temperaturunun yüksəklik dərəcəsi və xəstəliklərin zülal üzərində təsirinin vacib olduğu bildirilməkdədir[12]. Analiz olunan sintetik heksaploid buğda genotipləri arasında demək olar ki, ən yüksək zülal (quru çəkiyə görə) №12 LEUC 84693/*Ae.sq.*(310)//ADYR, №16UKROD1530.94/*Ae.sq.*(446)//KATIA1, №20UKROD1530.94/*Ae.sq.*(312)//BAGCI2002, №23 UKR-OD 1871.94/*Ae.sq.*(213)//MEZGIT6, №24 UKR-OD 952.92/*Ae.sq.*(409)//SONMEZvə №25 UKR-OD 952.92/*Ae.sq.*(409)//SONMEZ olmuşdur ki, bu standart Karahan sortundan yüksəkdir (Cədvəl 2). Triptofan göstəricisi isə ən yüksək №13LEUC84693/*Ae.sq.*(1026)//GEREK79, №22 LEUC 84693/*Ae.sq.*(1026)//GEREK79, №14UKROD952.92/*Ae.sq.*(409)//SONMEZ olmuşdur, bu da standart sortdan yüksəkdir. Digər sintetik buğda genotiplərinə nisbətən aşağı triptofana malik nümunələr isə №12LEUC 84693/*Ae.sq.*(310)//ADYR, №16UKROD1530.94/*Ae.sq.*(446)//KATIA1 olsada ancaq sortdan yüksək nəticə göstərmişdir. Triptofan maddələr mübadiləsini sürətlənməsinə təsir edir.

Cədvəl 2. Cəlilabad TB-da sintetik heksaploid buğda genotiplərinin biokimyəvi göstəriciləri (2018)

№	Nümunələrin adı	Zülal, (№5.7%)	Triptofan		Lizin	
			100qr-da mq	Zülalə görə %	100 qr- da mq	Zülalə görə %
1	№9 AISBERG/ <i>Ae.sq.</i> (369)//DEMİR	15.1	90.0	0.59	220.0	1.45
2	№10 LEUC 84693/ <i>Ae.sq.</i> (310)//ADYR	15.8	95.0	0.60	220.0	1.39
3	№12 LEUC 84693/ <i>Ae.sq.</i> (310)//ADYR	16.6	90.0	0.54	220.0	1.32
4	№13LEUC84693/ <i>Ae.sq.</i> (1026)//GEREK79	11.9	110.0	0.92	183.0	1.53
5	№14UKROD952.92/ <i>Ae.sq.</i> (409)//SONMEZ	13.3	100.0	0.75	220.0	1.65
6	№15UKROD952.92/ <i>Ae.sq.</i> (409)//SONMEZ	14.9	110.0	0.67	220.0	1.47
7	№16UKROD1530.94/ <i>Ae.sq.</i> (446)//KATIA1	17.7	100.0	0.56	220.0	1.24
8	№17 UKR-OD 1530.94/ <i>Ae.sq.</i> (311)//EKIZ	14.4	85.0	0.59	256.0	1.77
9	№18 UKR-OD 1530.94/ <i>Ae.sq.</i> (311)//EKIZ	15.4	100.0	0.64	256.0	1.66
10	№19 UKR-OD 1530.94/ <i>Ae.sq.</i> (311)//EKIZ	15.7	110.0	0.70	220.0	1.40
1	№20UKROD1530.94/ <i>Ae.sq.</i> (312)//BAGCI2002	16.3	100.0	0.61	256.0	1.57
12	№22 LEUC 84693/ <i>Ae.sq.</i> (1026)//GEREK79	14.1	120.0	0.85	146.0	1.03
13	№23 UKR-OD 1871.94/ <i>Ae.sq.</i> (213)//MEZGIT6	16.4	110.0	0.67	220.0	1.34
14	№24 UKR-OD 952.92/ <i>Ae.sq.</i> (409)//SONMEZ	17.4	110.0	0.63	146.0	0.83
15	№25 UKR-OD 952.92/ <i>Ae.sq.</i> (409)//SONMEZ	17.1	120.0	0.70	146.0	0.85
16	№11 KARAHAN	15.8	80.0	0.50	220.0	1.39

Lizin ən yüksək №17 UKR-OD 1530.94/*Ae.sq.*(311)//EKIZ, №18 UKR-OD 1530.94/*Ae.sq.*(311)//EKIZ, №14UKROD952.92/*Ae.sq.*(409)//SONMEZnünunələri olmuşdur ki, bu da standart Karahan sortdan yüksəkdir. Ən yüksək lizin №17 UKR-OD 1530.94/*Ae.sq.*(311)//EKIZ sintetik buğda nümunəsində müşahidə olunub. Tədqiqat nəticəsində məlum olmuşdur ki, nümunələrin dənində zülalın miqdarı, 1000 dənin kütləsi ilə tərs mütənasibdir.

Beləliklə, apardığımız təcrübələrin nəticələrinə əsasən sünbülün kütləsi və min dənin kütləsi sünbülcüklərin sayı ilə sıx əlaqədar olub, sortun bioloji xüsusiyyətindən, biotik və abiotik şəraitdən, aqrotexniki qulluqdan və bir sıra digər amillərdən asılılığı müəyyən edilmişdir. Analiz nəticələrinə əsasən zülal 13,3-17,7%, lizin 0,83-1,77%, triptofan 0,54-0,92% arasında dəyişmişdir. Analiz olunan sintetik heksaploid buğda genotipləri arasında Karahan sortundan yüksək zülal, lizin miqdarına malik nümunələr müəyyən olunmuşdur. Nəticədə №12 LEUC 84693/*Ae.sq.*(310)//ADYR, №16 UKROD1530.94/*Ae.sq.*446)//KATIA1, №20 UKROD1530.94/*Ae.sq.*(312)//BAGCI2002, №23 UKR-OD 1871.94/*Ae.sq.*(213)//MEZGIT6, №24 UKR-OD 952.92/*Ae.sq.*(409)//SONMEZ və №25 UKR-OD 952.92/*Ae.sq.*(409)//SONMEZ bu genotiplərdən seleksiya proqramlarında ilkin donor material kimi istifadə edilməsi tövsiyə olunur.

ƏDƏBİYYAT

1. Ağayev H.C.. Aqronomun məlumat kitabı. Bakı, 1989, 239 s.
2. Cəfərov M.İ. Kənd təsərrüfatı bitkilərinin becərilmə və yığılma texnologiyası. Bakı, 2000, 634 s.
3. <http://www.cimmyt.org/global-wheat-research/> Erişim, Şubat, 2017
4. Шаманин В.П., Потоцкая И.В., Шепелев С.С. Оценка линий синтетической пшеницы (*Triticum durum/Aegilops tauschii*) по вегетационному периоду и устойчивости к болезням. Вавиловский журнал генетики и селекции. 2017. 21(3). С.347-353
5. Лапочкина И.Ф., Адхам Аль Лаббан, Макарова И.Ю., Гайнуллин Н.Р., Жемчужина А.И., 2011. Оценка и характеристика образцов коллекции синтетической пшеницы (2n=42) как новых источников устойчивости к бурой ржавчине и мучнистой росе в условиях Нечерноземной зоны РФ. Известия ТСХА, выпуск 6, 2011: 43-45
6. Биохимия культурных растений. Том 1, Москва, 1958, Ленинград, 394с.
7. Mujeeb-Kazi A., Gul A., Farooq M., Rizwan S., Ahmad I. Rebirth of synthetic hexaploids with global implications for wheat improvement. Aust J Agric Res, 59 (5) (2008), pp. 391-398
8. Mcgooverin CM, Snyders F., Muller N., Botes W., Fox G., Manley M. (2011) A review of triticale uses and the effect of growth environment on grain quality. J Sci Food Agric 91:1155–1165
9. Griffith N., Lang H. (2004) Plant triticale, cut hay bills, boost lamb profits. Sheep Magazine. <http://www.sheepmagazine.com/issues/25/25-5/NathanGriffith.html>. Accessed 5 Nov 2012
10. Lage J., Skovmand B., Pena RJ and Andersen S.B. 2006. Grain quality of Emmer wheat derived synthetic hexaploid wheats. Genetic Resources and Crop Evolution. 53: 955-962
11. Shewry PR, Hey SJ, 2015. The contribution of wheat to human diet and health. Food and Energy Security, 4 (3): 178–202.
12. Cornish G.B., Bekes F., Eagles HA and Payne PL, 2006. Prediction of dough properties for bread wheat. In Gliadin and glutenin: The unique balance of wheat (Eds. C. Wrigley, F. Bekes and W. Bushuk), St Paul Minn press, pp 143-145

UOT 547.425: 547.464: 547.469

2-HİDROKSİ-3[1(3)-METİLSİKLOHEKSİL]-5-METİLBENZİLAMİNOETİLNONİLİMİDAZOLİNLƏRİN SİNTEZİ VƏ XASSƏLƏRİNİN TƏDQİQİ

Z.Z. AĞAMALIYEV

Azərbaycan MEA Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu

zaur_agamaliyev@hotmail.com

XÜLASƏ

2-Metilsikloheksil-4-metilfenolların formaldehid və aminoetilnonilimidazolinlə qarşılıqlı təsirindən 2-hidroksi-3(metilsikloheksil)-5-metil benzil aminoetilnonilimidazolinlər sintez olunmuş və M-8 mühərrik yağında antioksidant kimi sınaqdan çıxarılmışdır.

Açar sözlər: 2-metilsikloheksil-4-metilfenol, formaldehid, aminoetilnonilimidazolin, aminometilləşmə, antioksidant, M-8 mühərrik yağı

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВА 2-ГИДРОКСИ-3[1(3)-МЕТИЛЦИКЛОГЕКСИЛ]-5-МЕТИЛБЕНЗИЛАМИНОЭТИЛНОНИЛИМИДАЗОЛИНОВ

РЕЗЮМЕ

Синтезированы 2-гидрокси-3[1(3)-метилциклогексил]-5-метилбензиламиноэтилнонилимидазолины взаимодействием 2(1-метилциклогексил)- и 2(3-метилциклогексил)-4-метилфенолов с формальдегидом и аминоэтилнонилимидазолином. Полученные продукты испытаны в качестве антиокислительных присадок к моторному маслу М-8.

Ключевые слова: 2-метилциклогексил-4-метилфенолы, формальдегид, аминоэтилнонилимидазолин, аминометилирование, антиоксидант, моторная масла М-8.

SYNTHESIS AND STUDY OF THE PROPERTIES OF 2-HYDROXY-3[1(3)-METHYLCYCLOHEXYL]-5-METHYLBENZYLAMINOETHYLNONYLIMIDAZOLINES

ABSTRACT

2-Hydroxy-3-[1(3)-methylcyclohexyl]-5-methylbenzyl-amino-ethyl-nonylimidazolines were synthesized by the reaction of 2 (1-methylcyclohexyl) - and 2 (3-methylcyclohexyl) -4-methylphenols with formaldehyde and aminoethyl-nonylimidazoline. The resulting products have been tested as antioxidant additives for M-8 engine oil.

Key words: 2-methylcyclohexyl-4-methylphenols, formaldehyde, aminoethyl-nonylimidazoline, aminomethylation, antioxidant, M-8 motor oil.

Son on ilin ədəbiyyat mənbələrində alkilfenol əsaslı kimyəvi əlavələrin alınması və istifadə sahələri haqqında məlumatlara kifayət qədər rast gəlmək mümkündür [1-5]. Onlar səmərəli antioksidantların, stabilizatorların, oksigenatların, aşqarların və s. alınmasında, yağlarda, yanacaqlarda, polimer materiallarda, kauçuklarda geniş istifadə olunurlar [6-8]. Məlumdur ki, alifatik karbohidrogenlər əsasında alınmış alkilfenollardan alkil qrupunun metildən oktilə doğru artımı ilə antioksidləşdirici qabiliyyəti artır. Ancaq yüksək temperaturalarda oktil qrupu stabil deyil, parçalanır və alınmış radikallar özü oksidant rolunu oynayır. Bu baxımdan, tsikloalkil radikalları daha stabildirlər və yüksək temperaturun təsirinə davamlıdırlar [9-11].

Təqdim olunan işdə *para*-krezolun 1- və 3-metilsikloheksenlərlə katalitik tsikloalkilləşməsindən alınmış 2[1(3)-metilsikloheksil]-4-metilfenolların formaldehid və aminoetilnonilimidazolinlə qarşılıqlı təsirindən Mannix əsaslarının alınb M-8 mühərrik yağında antioksidant kimi sınağından bəhs edilir.

Təcrübi hissə

2-Hidroksi-3[1(3)-metiltsikloheksil]-5-metilbenzilaminoetilnonilimidazolinlərin alınması üçün ilkin xammal kimi 2[1(3)-metiltsikloheksil]-4-metilfenollar, 30%-li formalin və aminoetilnonilimidazolidən istifadə olunmuşdur.

2[1(3)-metiltsikloheksil]-4-metilfenollar *para*-krezolun ortofosfat turşusu hopturulmuş seolit-Y katalizatoru iştirakında 1- və 3-metiltsikloheksenlərlə tsikloalkilləşmə reaksiyalarından alınmışdır [12].

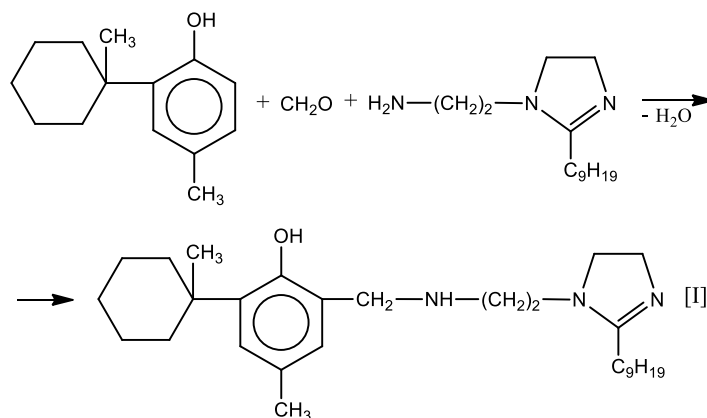
Metiltsikloheksilimidazolinlər 2[1(3)-metiltsikloheksil]-4-metilfenolların formaldehid və aminlə 1:2:2 nisbətlərində qarşılıqlı təsirindən alınmışdır.

Mexaniki qarışdırıcı və termometrlə təchiz olunmuş üçboğazlı kolbaya hesablanmış miqdarda tsikloalkilfenol, aminoetilnonilimidazolin və benzol tökülüb qızdırılır. Reaksiya qarışığı qızdırmaqla 40°C-də üzərinə 1 saat ərzində 30%-li formalin əlavə olunur. Sonra reaksiyanın temperaturu 80°C-ə qaldırılır və bu temperaturda 2 saat qarışma davam etdirilir. Daha sonra reaksiyaya girməyən formaldehidi kənarlaşdırmaq üçün qarışıq su ilə yuyulur. Reaksiya qarışığındakı amini ayırmaq üçün o xlorid turşusu ilə işlənir. Sonra aminin xlorid duzu qatı NH_4OH məhlulu ilə işlənir və sərbəst amin birləşməsi ayrılır. Alınmış amin sudan benzol ilə ekstraksiya yolu ilə ayrılır. Benzol qovulduqdan sonra qalıq vakuumda rektifikasiyaya uğradılır və alınmış məhsulların fiziki-kimyəvi xassələri, kimyəvi strukturları təyin olunur.

Sintez olunmuş maddələrin quruluşları İQ, NMR ^1H və ^{13}C analiz üsulları ilə təyin edilmişdir. İQ spektrlər Almaniyannın "Bruker" firması tərəfindən istehsal olunan "ALPA İQ-Furye" spektrometrində, ^1H və ^{13}C NMR spektrləri Bruker TOP SPİN cihazında uyğun olaraq 300.10 MHz tezliklərdə aseton – d_6 , D_2O , CDCl_3 və CCl_3 həlledicilərində çəkilmişdir.

2-Hidroksi-3[1-metiltsikloheksil]-5-metilbenzilaminoetilnonilimidazolinin [I] sintezi

Aminometilləşmə reaksiyası aşağıdakı tənlik üzrə gedir:



Üçboğazlı kolbaya 51.0 q 2(1-metiltsikloheksil)-4-metilfenol, 60.0 q aminoetilnonilimidazolin, 51.0 q benzol doldurulur və qarışdırılmaqla qızdırılır. Temperatur 40°C çatdıqda üzərinə 25.0 q formalin əlavə olunur. Sonra təcrübə yuxarıda göstərilən üsul ilə aparılır. Nəticədə 90.4 q [I] alınır ki, bu da çıxımın 79.3% olduğunu göstərir. [I]-in fiziki-kimyəvi xassələri 1 sayılı cədvəldə verilir.

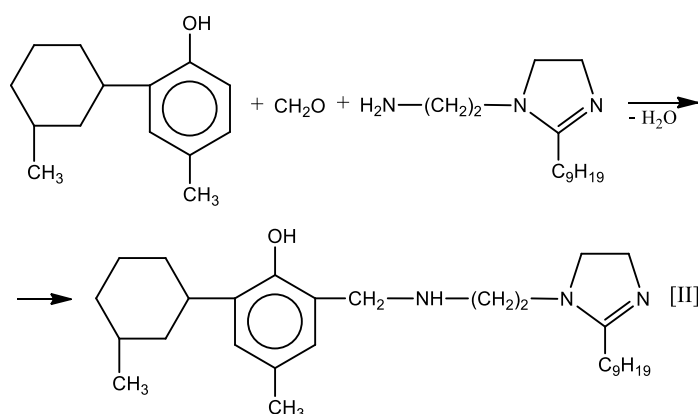
Sintez olunmuş amin [I]-in ^1H NMR spektrində aşağıdakı siqnallar müşahidə olunur: maddənin tsiklen quruluşu $\delta=1.35\text{--}1.6$ ppm zolağında, CH_3 qrupunun siqnalı $\delta=0.9\text{--}1.1$ ppm

Aromatik nüvənin protonları $\delta=6.75$ ppm, aromatik nüvəyə birləşmiş hidroksil qrupunun protonu $\delta=6.5$ ppm zolaqlarında, tsikloheksen həlqəsinin C=C rabitəsi zəif intensivlikli $\delta=5.2-5.4$ ppm multiplet şəklində, NH-qrupunun protonu $\delta=3.60$ ppm rezonans signal, $-\text{CH}_2-$ radikalının protonu $\delta=4.70$ ppm zolaqlarında müşahidə olunmuşdur.

2-Hidroksi-3(1-metiltsikloheksil)-5-metilbenzilaminoetilnonilimidazolinin İQ spektrində aşağıda göstərilən qruplar aşkar edilmişdir: $3100-3500\text{ sm}^{-1}$ zolağında OH qrupu, 1380 sm^{-1} – CH_3 qrupu, aromatik həlqənin C=C rabitəsi 1630 sm^{-1} , naften həlqəsinin sürüşməsi 830 və 880 sm^{-1} zolaqlarında müşahidə olunur. Benzol həlqəsinin para-əvəzlənməsi $828, 1240, 1590, 1610$ və 390 sm^{-1} ; NH- qrupu 3050 sm^{-1} ; C–N $1094, 1100, 1120, 1300\text{ sm}^{-1}$ zolaqlarında aşkar olunmuşdur.

2-Hidroksi-3(3-metiltsikloheksil)-5-metilbenzilaminoetilnonilimidazolinin [II] sintezi

Reaksiya aşağıdakı tənlik üzrə gedir:



Maddə - [II]-nin sintezi yuxarıda göstərilən üsul ilə həyata keçirilir. Məqsədli məhsul aşağı təzyiqdə (666.5 Pa) qovulub ayrılır. Rektifikasiya nəticəsində 81.7 q [II] alınır ki, bu da məqsədli məhsulun çıxımının götürülən 2(3-metiltsikloheksil)-4-metilfenola görə 71.7% olduğunu göstərir.

Maddə [II]-nin İQ və ^1H NMR spektrləri yuxarıda göstərilən maddə [I]-in spektrlərinə uyğundur.

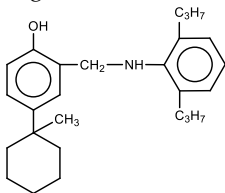
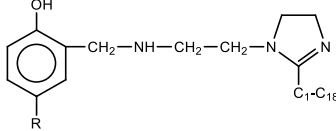
Sintez olunmuş 2-hidroksi-3[1(3)-metiltsikloheksil]-5-metilbenzilaminoetilnonilimidazolinlərin fiziki-kimyəvi göstəriciləri 1 saylı cədvəldə verilir.

Cədvəl 1. 2-Hidroksi-3[1(3)-metiltsikloheksil]-5-metilbenzilaminoetilnonilimidazolinlərin fiziki-kimyəvi xassələri

	$T_{\text{qayn.}}$ (666.5 Pa) $^{\circ}\text{C}$	n_{D}^{20}	ρ_4^{40}	M.k.	Tapılmış, %		
					Hesablanmış, %		
					C	H	N
 $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{N}_3\text{O}$	218-226	1.6534	1.130	456	<u>76.3</u> 75.8	<u>11.0</u> 10.3	<u>9.2</u> 8.8
 $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{N}_3\text{O}$	214-223	1.5903	1.116	456	<u>76.3</u> 75.6	<u>11.0</u> 10.4	<u>9.2</u> 8.7

Sintez olunmuş məhsulların sınaqları 2 saylı cədvəldə verilir.

Cədvəl 2. 2-Hidroksi-3[1(3)-metilsikloheksil]benzilaminoetilnonilimidazolinlərin M-8 mühərrik yağında antioksidant (AO) kimi sınaqları $T = 200^{\circ}\text{C}$, $\tau = 20$ s, AO miqdarı – 0.5%

S/s	Antioksidant	Çöküntünün miqdarı, %	100°C-də özlülük, $\text{mm}^2/\text{s}^{-1}$		Özlülük artımı, %
			oksidləşməyə qədər	oksidləşmədən sonra	
1.	M-8 (AO əlavə olunmamış)	4.47	7.95	9.23	16.10
2.	Yağ + ИХП-21 (məlum)	1.36	7.97	9.24	15.93
3.	Yağ +  (məlum)	1.33	7.90	9.13	15.57
4.	Yağ +  (məlum)	0.72	7.98	9.20	15.29
5.	Yağ + maddə [I]	0.34	7.93	8.97	13.11
6.	Yağ + maddə [II]	0.38	7.95	9.06	13.96

Nəticələr:

1. 2[1(3)-metilsikloheksil]-4-metilfenolların formaldehid və aminoetilnonilimidazolinlə aminometilləşmə reaksiyaları əsasında 71.7-79.3% çıxımla 2-hidroksi-3[1(3)-metilsikloheksil]-benzilaminoetilnonilimidazolinlər alınmışdır.

2. Sintez olunmuş maddələr M-8 mühərrik yağında yüksək temperatura davamlı antioksidant kimi sınaqdan çıxarılmış və səmərəli nəticə əldə olunmuşdur.

İSTİFADƏ OLUNMUŞ ƏDƏBİYYAT:

1. Nikita Yu. Krymkin, Vladimir A. Shakun, Tatyana N. Nesterova, Pavel V. Naumkin, Maxim V. Shuraev. Theory and practice of alkyl phenol synthesis // Ind. Eng. Chem. Res. – 2016.– v.55(37). – pp. 9829-9839.
2. Зиятдинова Г.К., Будников К.К. Природные фенольные антиоксиданты. // Успехи химии. – 2015. Т.84. №8. – С.1258-1276.
3. Zokirova, U. T., Khidirova N. K., Koroleva A. A. [et al.] Alkylation by polyprenols of ortho- and para-cresols: synthesis of isomeric polyprenylcresols // New York, United States: Chemistry of Natural Compounds, – 2020. Vol.56, №1, – p.39-43.
4. Chukicheva, I.Yu., Fedorova I.V., Koroleva A.A. [et al.] Alkylation of phenol and hydroquinone by prenol in the presence of organoaluminum catalysts // New York, United States: Chemistry of Natural Compounds, – 2018. Vol.54, №1, – p.1-6.
5. Belyaev, V.N., Shchukina O.V., Yashin A.Ya. [et al.] Amperometric method for the determination of relative antioxidant activity of isobornylphenol // Russian Chemical Bulletin, – 2019. Vol.68, №12, – p.2325-2330.
6. Wang, X.Y., Wang R.Y., Gu X.M. [et al.] Light-assisted O-methylation of phenol with dimethyl carbonate over a layered double oxide catalyst // Cambs, England: Catalysis science & technology, – 2019. Vol.9, №8, – p.1774-1778.
7. Sebastian Ecksteina, Peter H. Hintermeiera, Mariefel V. Olarteb, Yue Liua, Eszter Baratha, Johannes A. Lercher. Elementary steps and reaction pathways in the aqueous phase alkylation of phenol with ethanol.// Journal of Catalysis. – 2017. – v.352. – pp.329-336.
8. Mirzayev, V.H., Abbasov V.M., Rasulov Ch.K., Aghamaliyev Z.Z. [et al.] Selective catalytic alkylation and cycloalkylation of phenol with alkyl- and alkenylcyclohexenes // Baku, Azerbaijan: Processes of Petrochemistry and Oil Refining, – 2017. Vol.18, №4, – p.341-350.
9. Rasulov Ch.K., Ibrahimov Kh.D., Madjidov E.A. Investigation of the reaction of phenol interaction with the fraction 130-190°C of liquid pyrolysis product, in the presence of catalyst KU-23. // Journal of Applied Chemistry.-2013.-vol.86.- No.1.-pp.36-41.
10. Агамалиев З.З., Аббасов В.М., Расулов Ч.К. Синтез пространственно-затрудненных метилциклоалкилфенолов и некоторые особенности реакции аминометилирования их аминоэтилонилимидазолином // Журнал «Химия и химическая технология», Москва, 2019, том 62, №2, с.17-24.
11. Mirzoyev V.G. Cycloalkenylation of the phenol with 3-vinylcyclohexene in the presence of modified zeolite-containing catalyst // Processes of petrochemistry and oil refining. 2019, Vol.20, No.3. p.279-283.
12. Rasulov Ch.K., Aghamaliyev Z.Z., Abasov S.I. Cycloalkylation of para-cresol with 1-methylcycloalkenes in the presence of phosphorous-containing zeolite // Processes of petrochemistry and oil-refining, Baku, 2017, Vol.18, №1, – p.80-87.

INSTRUCTIONS FOR AUTHORS

1. "The Baku Engineering University Journal-Chemistry and Biology" accepts original unpublished articles and reviews in the research field of the author.
2. Articles are accepted in English.
3. File format should be compatible with **Microsoft Word** and must be sent to the electronic mail (journal@beu.edu.az) of the Journal. The submitted article should follow the following format:
 - Article title, author's name and surname
 - The name of workplace
 - Mail address
 - Abstract and key words
4. The title of the article should be in each of the three languages of the abstract and should be centred on the page and in bold capitals before each summary.
5. **The abstract** should be written in **9 point** type size, between **100** and **150** words. The abstract should be written in the language of the text and in two more languages given above. The abstracts of the article written in each of the three languages should correspond to one another. The keywords should be written in two more languages besides the language of the article and should be at least three words.
6. **UDC** and **PACS** index should be used in the article.
7. The article must consist of the followings:
 - Introduction
 - Research method and research
 - Discussion of research method and its results
 - In case the reference is in Russian it must be given in the Latin alphabet with the original language shown in brackets.
8. **Figures, pictures, graphics and tables** must be of publishing quality and inside the text. Figures, pictures and graphics should be captioned underneath, tables should be captioned above.
9. **References** should be given in square brackets in the text and listed according to the order inside the text at the end of the article. In order to cite the same reference twice or more, the appropriate pages should be given while keeping the numerical order. For example: [7, p.15].

Information about each of the given references should be full, clear and accurate. The bibliographic description of the reference should be cited according to its type (monograph, textbook, scientific research paper and etc.) While citing to scientific research articles, materials of symposiums, conferences and other popular scientific events, the name of the article, lecture or paper should be given.

Samples:

- a) **Article:** Demukhamedova S.D., Aliyeva İ.N., Godjaye N.M.. *Spatial and electronic structure of monomer 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"*, Baki, 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 edilir.
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 mötərzə içərisində göstərməklə yalnız Latın əlifbası ilə verilməlidir.
8. **Şəkil, rəsm, grafik və cədvəllər** çapda düzgün, aydın çıxacaq vəziyyətdə və mətn içərisində olmalıdır. Şəkil, rəsm və grafiklərin yazıları onların altında yazılmalıdır. Cədvəllərdə başlıq cədvəlin üstündə yazılmalıdır.
9. **Mənbələr** mətn içərisində kvadrat mötərizə daxilində göstərməklə məqalənin sonunda mətn daxilindəki sıra ilə düzülməlidir. 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:** üstədən 2.8 sm, altından 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 kısımda yer almalıdır. Tablolarda ise başlık, tablonun üst kısmında bulunmalıdır.
8. **Kullanılan kaynaklar**, metin dâhilinde köşeli parantez içerisinde numaralandırılmalı, aynı sırayla metin sonunda gösterilmelidir. Aynı kaynaklara tekrar başvurulduğunda sıra muhafaza edilmelidir. Örneğin: [7,seh.15]. Referans verilen her bir kaynağın künyesi tam ve kesin olmalıdır. Referans gösterilen kaynağın türü de eserin türüne (monografi, derslik, 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., Godjayev 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) **Kitap:** Christie ohn Geankoplis. *Transport Processes and Separation Process Principles*. Fourth Edition, Prentice Hall, p.386-398, 2002
- c) **Kongre:** Sadychov F.S., Aydın C., Ahmedov A.İ. Appligation of Information-Communication Technologies in Science and education. II International Conference. "Higher Twist Effects In Photon- Proton Collisions", 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 gönderebilir.
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 zamanı posta karşılığı) 30 ABD Doları veya karşılığı TL, T.C. Ziraat Bankası/Üsküdar-İstanbul 0403 0050 5917 No'lu hesaba yatırılmalı ve makbuzu üniversitemize faksılmalıdır.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. «Journal of Baku Engineering University» - Химии и биологии публикует оригинальные, научные статьи из области исследования автора и ранее не опубликованные.
2. Статьи принимаются на английском языке.
3. Рукописи должны быть набраны согласно программы **Microsoft Word** и отправлены на электронный адрес (**journal@beu.edu.az**). Отправляемые статьи должны учитывать следующие правила:
 - Название статьи, имя и фамилия авторов
 - Место работы
 - Электронный адрес
 - Аннотация и ключевые слова
4. **Заглавие статьи** пишется для каждой аннотации заглавными буквами, жирными буквами и располагается по центру. Заглавие и аннотации должны быть представлены на трех языках.
5. **Аннотация**, написанная на языке представленной статьи, должна содержать 100-150 слов, набранных шрифтом 9 punto. Кроме того, представляются аннотации на двух других выше указанных языках, перевод которых соответствует содержанию оригинала. Ключевые слова должны быть представлены после каждой аннотации на его языке и содержать не менее 3-х слов.
6. В статье должны быть указаны коды UOT и PACS.
7. Представленные статьи должны содержать:
 - Введение
 - Метод исследования
 - Обсуждение результатов исследования и выводов.
 - Если ссылаются на работу на русском языке, тогда оригинальный язык указывается в скобках, а ссылка дается только на латинском алфавите.
8. **Рисунки, картинки, графики и таблицы** должны быть четко выполнены и размещены внутри статьи. Подписи к рисункам размещаются под рисунком, картинкой или графиком. Название таблицы пишется над таблицей.
9. **Ссылки** на источники даются в тексте цифрой в квадратных скобках и располагаются в конце статьи в порядке цитирования в тексте. Если на один и тот же источник ссылаются два и более раз, необходимо указать соответствующую страницу, сохраняя порядковый номер цитирования. Например: [7, стр.15]. Библиографическое описание ссылаемой литературы должно быть проведено с учетом типа источника (монография, учебник, научная статья и др.). При ссылке на научную статью, материалы симпозиума, конференции или других значимых научных мероприятий должны быть указаны название статьи, доклада или тезиса.

Например:

- a) **Статья:** Demukhamedova S.D., Aliyeva I.N., Godjayev N.M. *Spatial and electronic structure of monomeric and dimeric complexes of carnosine with zinc*, Journal of Structural Chemistry, Vol.51, No.5, p.824-832, 2010
- b) **Книга:** Christie on Geankoplis. *Transport Processes and Separation Process Principles*. Fourth Edition, Prentice Hall, 2002
- c) **Конференция:** Sadychov F.S, Fydin C,Ahmedov A.I. Appligation of Information-Communication Nechnologies in Science and education. II International Conference. *“Higher Twist Effects In Photon-Proton Collision”*, 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.